

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA**

**PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Josip Jaredić**

**MODELIRANJE PROIZVODNJE BIOPLINA**

**DIPLOMSKI RAD**

Osijek, studeni, 2017.



## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za procesno inženjerstvo

Katedra za modeliranje, optimiranje i automatizaciju

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Poljoprivredni fakultet Osijek

Zavod za stočarstvo

Katedra za mehanizaciju u stočarstvu i zdravstvenu zaštitu životinja

Vladimira Preloga 1, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Procesno inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Nastavni predmet:** Modeliranje operacija i procesa

**Tema rada** je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2016./2017. održanoj 13. srpnja 2017.

**Mentor:** Prof. dr. sc. Damir Magdić

**Komentor:** Prof. dr. sc. Davor Kralik

### MODELIRANJE PROIZVODNJE BIOPLINA

*Josip Jaredić, 382-DI*

**Sažetak:** U ovom radu izrađeni su prediktivni matematički modeli za kemijski sastav i dinamiku promjene volumena bioplina iz čiste gnojovke kao supstratu, u mezofilnim i termofilnim uvjetima. Izmjereni su i izračunati udjeli suhe i organske tvari. Koristeći metodu polinomne regresije dobiveni su modeli za oba temperaturna područja s izraženim koeficijentom determinacije  $R^2$ . Zbog dinamike rasta volumena te točnije izrade modela proces proizvodnje bioplina podijeljen je u tri faze. Modeli su izraženi jednadžbama polinomne regresije trećeg, četvrtog i šestog stupnja, a zadovoljavajući su ako ispunjavaju uvjet  $R^2 > 0,9$ . Eksperimentalnim metodama dobiveni su podaci o pH vrijednosti uzorka, postotnim udjelima dušika, metana i ugljikovog dioksida u bioplinu te postotni udjeli suhe i organske tvari pri mezofilnim i termofilnim uvjetima.

**Ključne riječi:** *bioplin, model, dušik, metan, ugljikov dioksid, polinomna regresija, koeficijent determinacije, termofilni uvjeti, mezofilni uvjeti*

**Rad sadrži:** 49 stranica  
22 slike  
15 tablica  
14 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:**

1. Izv. prof. dr. sc. *Marina Tišma*
2. Prof. dr. sc. *Damir Magdić*
3. Prof. dr. sc. *Davor Kralik*
4. Doc. dr. sc. *Tihana Marček*

Predsjednik  
Član-mentor  
Član  
Zamjena člana

**Datum obrane:** 30. studeni 2017.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta  
Franje Kuhača 20, Osijek.



## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek

Faculty of Food Technology Osijek

Department of process engineering

Sub department of modelling, optimisation and automation

Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Faculty of Agriculture Osijek

Department of animal husbandry

Sub department of mechanisation in animal husbandry and health care

Vladimira Preloga 1, HR-31000 Osijek, Croatia

**Graduate program:** Process engineering

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

**Course title:** Modelling of operations and process

**Thesis subject** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X held on July 13, 2017.

**Mentor:** *Damir Magdić*, PhD, prof.

**Co mentor:** *Davor Kralik*, PhD, prof.

## MODELING OF BIOGAS PRODUCTION

*Josip Jaredić, 382-DI*

**Summary:** In this paper, the predictive mathematical models for the chemical composition and dynamics of the change of biogas volume from pure manure as substrate are made in mesophilic and thermophilic conditions. The proportion of dry and organic substances was measured and calculated. Using the polynomial regression method models were obtained for both temperature ranges with the expressed coefficient of determination  $R^2$ . Due to the dynamics of the volume growth and more accurate modelling, the biogas production process is divided into three phases. The models are expressed by the polynomial regression equations of the third, fourth and sixth degree, and are satisfactory if they meet the condition  $R^2 > 0,9$ . Experimental methods provided data on the sample pH value, percentages of nitrogen, methane and carbon dioxide in biogas, and percentages of dry and organic substances at mesophilic and thermophilic conditions.

**Key words:** *biogas, model, nitrogen, methane, carbon dioxide, polynomial regression, determination coefficient, thermophilic conditions, mesophilic conditions*

**Thesis contains:** 49 pages  
22 figures  
15 tables  
14 references

**Original in:** Croatian

### Defence committee:

1. *Marina Tišma*, PhD, associate prof.
2. *Damir Magdić*, PhD, prof.
3. *Davor Kralik*, PhD, prof.
4. *Tihana Marček*, PhD, assistant prof.

Chair person  
Supervisor  
Member  
Stand-in

**Defense date:** November, 30, 2017.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology  
Franje Kuhača 20, Osijek.



*Zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Damiru Magdiću na ukazanom povjerenju, stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade diplomskog rada.*

*Zahvaljujem komentoru, prof. dr. sc. Davoru Kraliku i Dariji Jović na pomoći tijekom izrade, obrade podataka te rada u laboratoriju.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj supruzi, obitelji i prijateljima koji su vjerovali u mene i bili mi podrška tijekom studiranja.*





## SADRŽAJ

1.	UVOD .....	1
2.	TEORIJSKI DIO .....	3
2.1.	BIOPLIN .....	3
2.1.1.	POTENCIJAL BIOPLINA .....	3
2.2.	PROCES ANAEROBNE FERMENTACIJE.....	4
2.2.1.	HIDROLIZA.....	5
2.2.2.	ACIDOGENEZA .....	6
2.2.3.	ACETOGENEZA .....	6
2.2.4.	METANOGENEZA .....	7
2.2.5.	PARAMETRI KOJI UTJEČU NA PROCES ANAEROBNE FERMENTACIJE .....	8
2.2.5.1.	TEMPERATURA .....	8
2.2.5.2.	pH VRIJEDNOST .....	9
2.2.5.3.	HLAPLJIVE MASNE KISELINE .....	10
2.2.5.4.	AMONIJAK .....	11
2.2.5.5.	SASTAV SUPSTRATA .....	12
2.2.5.6.	MIKROELEMENTI, MAKROELEMENTI I TOKSIČNE TVARI .....	12
2.2.6.	RADNI PARAMETRI ANAEROBNE DIGESTIJE .....	13
2.2.6.1.	ORGANSKO OPTEREĆENJE DIGESTORA.....	13
1.1.1.1.	VRIJEME HIDRAULIČNE RETENCIJE.....	13
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
3.1.	ZADATAK .....	15
3.2.	MATERIJALI I METODE .....	15
3.2.1.	SUPSTRAT .....	15
3.2.2.	APARATURA .....	16
3.2.3.	ODREĐIVANJE SADRŽAJA SUHE TVARI .....	19

3.2.4.	ODREĐIVANJE SADRŽAJA PEPELA I ORGANSKE TVARI .....	19
3.2.5.	OREĐIVANJE Ph VRIJEDNOSTI .....	19
3.2.6.	PROIZVODNJA BIOPLINA .....	20
3.2.7.	ANALIZA KEMIJSKOG SASTAVA BIOPLINA .....	21
3.2.8.	METODA POLINOMNE REGRESIJE .....	22
4.	RASPRAVA I REZULTATI .....	23
4.1.	PROIZVODNJA BIOPLINA U MEZOFILNIM UVJETIMA .....	23
4.2.	PROIZVODNJA BIOPLINA U TERMOFILNIM UVJETIMA .....	34
5.	ZAKLJUČCI .....	47
6.	LITERATURA .....	48

## Popis oznaka, kratica i simbola

### SIMBOLI:

$k_a$	konstanta disocijacije
$Br$	unos organske tvari ( $\text{kg dan}^{-1} \text{ dm}^{-3}$ )
$m$	masa supstrata utrošena po jedinici vremena ( $\text{kg dan}^{-1}$ )
$c$	sadržaj organske tvari (%)
$V_R$	volumen digestora ( $\text{m}^3$ )
HRT	vrijeme hidraulične retencije (dan)
$V$	volumen supstrata unesenog u jedinici vremena ( $\text{m}^3 \text{ dan}^{-1}$ )
$R^2$	koeficijent determinacije

### KRATICE:

KDA1	uzorak čiste gnojovke korišten za proizvodnju bioplina u mezofilnim uvjetima (prvo ponavljanje)
KDA2	uzorak čiste gnojovke korišten za proizvodnju bioplina u mezofilnim uvjetima (drugo ponavljanje)
KT1	uzorak čiste gnojovke korišten za proizvodnju bioplina u termofilnim uvjetima (prvo ponavljanje)
KT2	uzorak čiste gnojovke korišten za proizvodnju bioplina u termofilnim uvjetima (drugo ponavljanje)



## **1. UVOD**

Industrijska revolucija, odnosno ubrzan razvoj industrije je doveo do sve veće potrebe čovječanstva za izvorima energije. Od samih početaka koriste se većinom fosilna goriva koje kao negativnu posljedicu izgaranja imaju emisiju štetnih stakleničkih plinova. Prekomjerno korištenje fosilnih goriva kao izvora energije dovelo je do velikih šteta u ekosustavu, što utječe, kako na floru i faunu, tako i na kvalitetu života i zdravstveno stanje ljudi. Upravo zbog svega navedenog znanstvenici, političari te općenito ljudska populacija sve više pažnje posvećuju obnovljivim izvorima energije koji su ekološki prihvatljivi te ne uzrokuju onečišćenje okoliša. Direktiva Europske Komisije o alternativnim gorivima u cestovnom prijevozu te mjerama za promociju biogoriva (2003/30/EC) daje niz obveza koje preuzimaju članice, ali i zemlje pristupnice Europskoj Uniji. Navedena Direktiva daje za pravo zemljama članicama te zemljama pristupnicama primjenu smanjene porezne stope, odnosno manjeg oporezivanja biogoriva što za svrhu ima poticanje građana na korištenje biogoriva (Višković A., 2008.). Intencija je manjom cijenom biogoriva u odnosu na konvencionalna, postići zamjenu 10 % fosilnih goriva gorivom iz obnovljivih izvora energije do 2020. godine. Biogoriva koja se komercijalno koriste u prometne svrhe su bioetanol, biodizel, sintetička biogoriva, vodik te bioplin. (OECD, 2010.)

Bioplin se kao biogorivo koristi najčešće na farmama, gdje pokreće agregate za proizvodnju električne energije te za zagrijavanje vode. Takvim pristupom farme često stvaraju višak električne energije koji se, nakon potpisivanja ugovora s distributerom električne energije o otkupnoj cijeni struje, prodaje te pušta u električnu distribucijsku mrežu. Bioplin se koristi i za pokretanje motora s unutarnjim izgaranjem što znači da predstavlja alternativno gorivo za pogon vozila. Bioplin nastaje procesom anaerobne fermentacije biomase. Produkt fermentacije je smjesa nekoliko plinova, ali najveći udio čine metan i ugljikov dioksid. U bioplinu se u manjim količinama mogu naći vodik, dušik, amonijak, sumporovodik, kisik i vodena para. Ogrjevna vrijednost bioplina se kreće od 25 do 26 MJ/m<sup>3</sup>, što ovisi upravo o udjelu metana u plinskoj smjesi (Krička, 2009.).

Cilj ovog rada bio je izraditi prediktivne matematičke modele za dinamiku promjene volumena te promjene postotnih udjela sastojaka bioplina dobivenog iz čiste goveđe gnojovke pri mezofilnim i termofilnim uvjetima. Eksperimentalnim metodama određen je kemijski sastav, pH vrijednost supstrata, udio suhe i organske tvari te volumen nastalog bioplina. Za izradu modela korištena je metoda polinomne regresije. Modeli su izraženi

jednadžbama polinomne regresije trećeg, četvrtog i šestog stupnja. Za svaku jednadžbu izražen je koeficijent determinacije  $R^2$ . Svaki model zadovoljava postavljeni uvjet točnosti ( $R^2 > 0,9$ ).

## **2. TEORIJSKI DIO**



## 2.1. BIOPLIN

Bioplin je mješavina plinova sastavljena od metana, ugljikovog dioksida, dušika, vodika i vodikovog sulfida (Tablica 1., Špicnagel, 2014.). Najzastupljeniji plin u toj smjesi plinova je metan ( $\text{CH}_4$ ). Veći udio metana u plinskoj smjesi, znači da bioplin ima veću energetska vrijednost. Sastav plina najčešće je određen sastavom supstrata, tijekom fermentacijske reakcije, operativnim parametrima i različitim tehničkim preduvjetima toplinskog postrojenja.

Tablica 2.1.1. Kemijski sastav bioplina

Kemijski spoj	Kemijska formula	Udio (%)
Metan	$\text{CH}_4$	50 - 75
Ugljikov dioksid	$\text{CO}_2$	25 - 45
Sumporovodik	$\text{H}_2\text{S}$	< 1
Amonijak	$\text{NH}_3$	< 2
Vodena para	$\text{H}_2\text{O}$	2 - 7
Kisik	$\text{O}_2$	< 2
Dušik	$\text{N}_2$	< 2
Vodik	$\text{H}_2$	< 1

### 2.1.1. POTENCIJAL BIOPLINA

Bioplini potencijal izražava volumen bioplina koji nastaje po jedinici supstrata. Određuje se teoretskim i praktičnim metodama. Teoretskim metodama ga se može izračunati na tri načina: preko elementarnog sastava, sastava komponenti i pomoću kemijske potrošnje kisika. Navedene metode koriste se uz pretpostavku da se supstrat razgrađuje u potpunosti, te da je potrošnja supstrata kao izvora ugljika (energije) od strane mikroorganizama zanemariva (Panjičko, 2015.)

Postojeći resursi biomase na našem planetu mogu nam dati predodžbu o globalnom potencijalu proizvodnje bioplina. Taj je potencijal procijenjen od strane različitih stručnjaka i znanstvenika, na temelju različitih scenarija i pretpostavki. Bez obzira na rezultate tih procjena, sveukupni zaključak je uvijek bio da se danas koristi tek mali dio tog potencijala, pa postoji stvarna mogućnost značajnog povećanja proizvodnje bioplina. Europska asocijacija za biomasu (AEBIOM) procjenjuje da se europska proizvodnja energije temeljena na biomasi može povećati s 72 milijuna tona u 2004. na 220 milijuna tona do 2020. godine. Najveći

potencijal leži u biomasi podrijetlom iz poljoprivrede gdje je bioplin važan nusprodukt. Prema AEBIOM-u, od 20 do 40 milijuna hektara poljoprivrednih zemljišta može se koristiti za proizvodnju energije samo u Europskoj uniji, bez utjecaja na europsku opskrbu hranom (Al Seadi i sur., 2008.).

Njemački Institut za energiju i okoliš navodi kako je potencijal bioplina u Europi dovoljno visok da bi bilo moguće zamijeniti ukupnu potrošnju prirodnog plina, ubrizgavanjem bioplina (biometan) u postojeću mrežu prirodnog plina. Procjena potencijala bioplina u Europi ovisi o različitim čimbenicima i pretpostavkama koje su uključene u izračune kao što su dostupnost poljoprivrednih zemljišta koja ne utječu na proizvodnju hrane, produktivnost usjeva, prinos metana od poljoprivredne sirovine i energetska učinkovitost bioplina (Gübitz i sur., 2015).

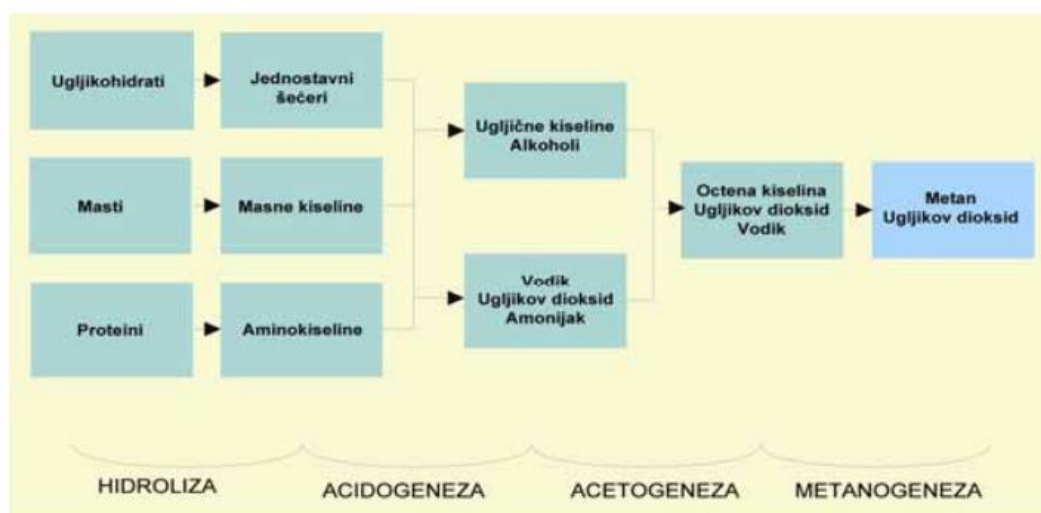
## **2.2. PROCES ANAEROBNE FERMENTACIJE**

Anaerobna fermentacija je najučinkovitije sredstvo za stvaranje energije iz otpada sa sadržajem suhe tvari ispod 30% (idealno u rasponu od 5-12,5%) kao što su gnojiva, kanalizacijski mulj, hrana i drugi organski vlažni otpad. Osnovna tehnologija anaerobne fermentacije, odnosno digestije uključuje anaerobnu fermentaciju organskog otpada za proizvodnju metana i ugljičnog dioksida, pri čemu se metan koristi za grijanje, proizvodnju električne energije ili kao transportno gorivo (OECD, 2010.)

Anaerobnu fermentaciju možemo opisati kao biokemijski proces tijekom kojeg se kompleksna organska tvar raspada u odsutnosti kisika, pomoću različitih vrsta anaerobnih mikroorganizama. Proces je uobičajen u mnogim prirodnim okolišima kao što su morske sedimentne vode, želudac preživača ili tresetišta. U proizvodnji bioplina, rezultat procesa su bioplin i digestat. Bioplin je mješavina plinova zasićena vodenom parom, a može sadržavati čestice prašine i siloksana. Digestat je ostatak supstrata nakon proizvodnje bioplina, bogat hranjivim tvarima (Panjičko, 2015.). Ako je supstrat za fermentaciju homogena mješavina dviju ili više vrsta sirovina, proces se naziva kodigestijom i uobičajen je za većinu bioplinских postrojenja danas (Al Seadi i sur., 2008.).

Postupak stvaranja bioplina rezultat je povezanih koraka procesa u kojem se biomasa kontinuirano razgrađuje u manje jedinice, što prikazuje Slika 2.1. (Al Seadi i sur., 2008). U

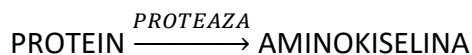
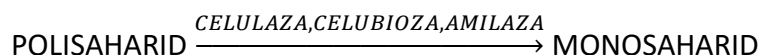
svakom pojedinom koraku uključene su specifične skupine mikroorganizama. Ovi organizmi razgrađuju proizvode prethodnih koraka. Glavne faze u proizvodnji bioplina su hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza (Špicnagel, 2014.).



Slika 2.2.1. Faze u proizvodnji bioplina

### 2.2.1. HIDROLIZA

Hidroliza je prvi korak anaerobne fermentacije, tijekom kojeg se složena organska tvar (polimeri) raspada u manje jedinice, polimere ili oligomere. Tijekom hidrolize, polimeri poput ugljikohidrata, lipida, nukleinskih kiselina i proteina se pretvaraju u glukozu, glicerol, purine i piridine. Hidrolitički mikroorganizmi luče hidrolitičke enzime te pretvaraju navedene biopolimere u jednostavnije i topljive spojeve.



U hidrolizu su uključeni razni mikroorganizmi, a provodi se pomoću eksoenzima, koje izlučuju mikroorganizmi koji razgrađuju neotopljeni materijal. Mikroorganizmi razgrađuju produkte hidrolize na još manje jedinice te ih koriste za vlastite metaboličke procese (Al Seadi i sur., 2008.). Ukupna brzina hidrolize ponajviše ovisi o prirodi supstrata, odnosno o veličini, obliku i površini čestica supstrata, koncentraciji biomase, proizvodnji enzima i adsorpciji (Panjičko, 2015.)

### 2.2.2. ACIDOGENEZA

Razlaganje spojeva do metanogenih komponenti naziva se acidogeneza. Ovaj proces se odvija uz pomoć acidogenih bakterija koje nisu bezuvjetno anaerobne. Neke od acidogenih bakterija su Clostridium, Lactobacillus, Streptococcus i druge. Jednostavni šećeri, aminokiseline i masne kiseline se razgrađuju u acetate, ugljikov dioksid i vodik (70 %), ali i u hlapljive masne kiseline i alkohole (30 %). Acidogene bakterije se također nazivaju i fermentativnim bakterijama (Al Seadi i sur., 2008.). Acidogeneza je u većini slučajeva i najbrža faza procesa anaerobne razgradnje. Razgradnja tijekom acidogeneze ovisi o: koncentraciji supstrata, pH vrijednosti i koncentraciji otopljenog vodika (Panjičko, 2015.)

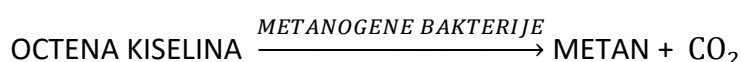
### 2.2.3. ACETOGENEZA

Tijekom acetogeneze se razgrađuju tvari nastale tijekom prve dvije faze procesa anaerobne fermentacije, a koje ne mogu razgraditi metanogene bakterije. Neke od bakterija koje sudjeluju u procesu acetogeneze su Acetobacterium, Pelobacter, Propionibacterium, Syntrophobacter, Syntrophomonas i druge. Nju provode bakterije koje su isključivo anaerobne, a djeluju tako da hlapljive masne kiseline i alkohole pretvaraju u acetat, vodik i ugljikov dioksid. Tijekom metanogeneze, vodik se pretvara u metan. Acetogeneza i metanogeneza se

obično odvijaju paralelno, kao simbioza dviju skupina organizama (Špicnagel, 2014.). U fazi acetogeneze značajan utjecaj ima temperatura procesa i smatra se da je ova faza brža na većim temperaturama (Panjičko, 2015.).

#### 2.2.4. METANOGENEZA

Proces metanogeneze provode isključivo anaerobne metanogene bakterije. Al Seadi i sur. (2008.) navode da oko 70% nastalog metana potječe od acetata, dok preostalih 30% potječe iz konverzije vodika i ugljikovog dioksida, što su potkrijepili i slijedećim jednadžbama:



Metanogeneza je najsporija faza procesa anaerobne digestije što ju čini i kritičnom točkom procesa. Ograničena je različitim procesnim parametrima, kao što su pH vrijednost, temperatura, sastav sirovine te stupanj popunjenosti digestora. Svaka promjena navedenih parametara može izazvati terminaciju procesa metanogeneze. Al Seadi i sur. (2008.) u svom radu prilažu i tablicu koja prikazuje sadržaj metana u različitim sirovinama:

Tablica 2.2.1. Udio metana u različitim sirovinama za proizvodnju bioplina

Supstrat	Udio metana (%)	Udio bioplina (m <sup>3</sup> /t svježeg supstrata)
Tekuće gnojivo (krave i goveda)	60	25
Tekuća gnojnica (svinje)	65	28
Žitarice iz destilacije s otopljenim tvarima	61	40
Gnoj goveda	60	45
Gnoj svinja	60	60
Gnoj peradi	60	80
Repica	53	88
Organski otpad	61	100
Sirak	54	108
Stočna repa	51	111
Travna silaža	54	172
Kukuruzna silaža	52	202

## 2.2.5. PARAMETRI KOJI UTJEČU NA PROCES ANAEROBNE FERMENTACIJE

Na učinkovitost anaerobne fermentacije utječu određeni parametri pa je potrebno osigurati odgovarajuće uvjete za anaerobne mikroorganizme. Na rast i aktivnost anaerobnih mikroorganizama značajno utječu dostupnost kisika, temperatura, pH vrijednost, sastav supstrata, intenzitet miješanja kao i prisutnost i količina inhibitora. Metanogene bakterije su anaerobi, tako da se prisutnost kisika u procesu anaerobne fermentacije mora se strogo izbjegavati.

### 2.2.5.1. TEMPERATURA

Anaerobna fermentacija je proces koji se može odvijati u tri različita temperaturna područja: psihrofilnom, mezofilnom i termofilnom. Psihrofilno područje podrazumijeva odvijanje procesa na temperaturi ispod 25 °C. Mezofilni procesi se odvijaju u temperaturnom rasponu od 25 °C do 45 °C dok se termofilni odvijaju na temperaturi od 45 do 70 °C (Al Seadi i sur., 2008.).

Al Seadi i sur. (2008.) su u svom radu priložili i tablicu koja prikazuje ovisnost trajanja procesa anaerobne fermentacije o temperaturi procesa:

Tablica 2.2.2 Ovisnost trajanja procesa o temperaturnom području odvijanja anaerobne fermentacije

TEMPERATURNO PODRUČJE	TEMPERATURA (°C)	VRIJEME (DANI)
PSIHROFILNO	< 25	70 – 80
MEZOFILNO	25 - 45	30 – 40
TERMOFILNO	45 – 70	15 – 20

Budući da termofilno temperaturno područje ima niz prednosti nad psihrofilnim te mezofilnim područjima, većina današnjih bioplinskih postrojenja radi u termofilnim temperaturnim uvjetima. Prednosti termofilnih sustava su:

- učinkovito uništenje patogena
- viša stopa rasta metanogenih bakterija na višim temperaturama
- kraće vrijeme digestije (brži i učinkovitiji proces)

- poboljšana razgradnja i iskoristivost hranjivih tvari iz supstrata
- bolja mogućnost razdvajanja tekuće i krute frakcije supstrata

Termofilni sustavi također imaju i nekoliko nedostataka:

- veći stupanj neravnoteže
- veća potrošnja energije zbog zagrijavanja sustava na veću temperaturu
- nastajanje amonijaka

(Al Seadi i sur., 2008.)

Veća potrošnja energije u termofilnim sustavima može se opravdati je boljim prinosom bioplina. Iznimno je važno da tijekom procesa anaerobne fermentacije temperatura bude konstantna jer vrlo mala kolebanja u vrijednosti temperature imaju negativan na proizvodnju bioplina. Termofilne bakterije su osjetljive na variranja temperature od 1°C te im je potrebno duže vremena da se prilagode novonastalim uvjetima i dosegnu maksimalnu proizvodnju metana. Mezofilne bakterije su nešto manje osjetljive promjenu temperature te podnose promjenu temperature od 3 °C, bez većih smetnji u proizvodnji bioplina (Al Seadi i sur., 2008.).

#### **2.2.5.2. pH VRIJEDNOST**

pH vrijednost je mjera kiselosti, odnosno alkalnosti otopine i izražava se u dijelovima na milijun (ppm). pH vrijednost supstrata za anaerobnu fermentaciju utječe na rast metanogenih mikroorganizama i utječe na disocijaciju nekih spojeva koji su važni za proces anaerobne fermentacije (amonijak, sulfid, organske kiseline). Stvaranje metana se odvija u relativno uskom pH intervalu, od 5,5 do 8,5, s tim da je optimalna pH vrijednost između 7,0-8,0 za većinu metanogenih bakterija. Acidogeni mikroorganizmi pokazuju najveću učinkovitost pri relativno niskim pH vrijednostima. Optimalni pH interval za mezofilnu digestiju je između 6,5 i 8,0, a postupak se inhibira ako pH vrijednost padne ispod 6,0 ili raste iznad 8,3. Topivost ugljikovog dioksida u vodi se smanjuje porastom temperature sustava. pH vrijednost u termofilnim digesterima je stoga veća nego u mezofilnim, jer otopljeni ugljikov dioksid u reakciji s vodom, stvara ugljičnu kiselinu. Vrijednost pH se može povećati amonijakom, proizvedenim tijekom degradacije proteina ili prisutnošću amonijaka u

supstratu, dok akumulacija hlapljivih masnih kiselina smanjuje pH vrijednost (Al Seadi i sur., 2008.).

pH vrijednost u anaerobnim reaktorima je uglavnom kontrolirana sustavom bikarbonatnog pufera. pH vrijednost unutar digestora ovisi o parcijalnom tlaku  $\text{CO}_2$  i koncentraciji alkalnih i kiselih komponenata u tekućoj fazi. Ako dođe do nakupljanja baze ili kiseline, kapacitet pufera neutralizira te promjene u pH, do određene razine. Kad se prekorači kapacitet pufera sustava, dolazi do drastičnih promjena pH vrijednosti te se inhibira proces anaerobne fermentacije. Zbog toga se pH vrijednost ne preporučuje kao samostalni parametar praćenja procesa (Al Seadi i sur., 2008.).

#### **2.2.5.3. HLAPLJIVE MASNE KISELINE**

Stabilnost procesa anaerobne fermentacije odražava se koncentracijom intermedijarnih proizvoda acidogeneze kao što hlapljive masne kiseline (acetat, propionat, butirat, laktat), s ugljikovim lancem od najviše šest atoma. U većini slučajeva nestabilnost procesa anaerobne fermentacije dovodi do nakupljanja hlapljivih masnih kiselina unutar digestora, što može dovesti i do pada pH vrijednosti. Međutim, akumulacija hlapljivih masnih kiselina neće uvijek biti izražena padom pH vrijednosti, zbog puferskog kapaciteta supstrata u fermentoru. Primjerice, stajski gnoj životinja pokazuje alkalna svojstva, što znači da bi akumulacija hlapljivih masnih kiselina trebala prelaziti određenu razinu, prije nego što se to može otkriti zbog značajnog pada pH vrijednosti. U takvoj će situaciji koncentracija hlapljivih masnih kiselina u digestoru biti toliko visoka, da će proces anaerobne fermentacije biti već u velikoj mjeri inhibiran (Al Seadi i sur., 2008.).



#### 2.2.5.4. AMONIЈAK

Amonijak ( $\text{NH}_3$ ) je važan spoj, sa značajnom funkcijom za proces anaerobne fermentacije. Važan nutrijent, koji služi kao preteča prehrambenim namirnicama i gnojivima, a obično se susreće kao plin, s karakterističnim odbojnim mirisom. Proteini su glavni izvor amonijaka za proces. Prekomjerna koncentracija amonijaka unutar fermentora, smatra se odgovornim za inhibiciju procesa. Metanogene bakterije su posebno osjetljive na inhibiciju amonijakom. Koncentracija slobodnog amonijaka izravno je proporcionalna temperaturi, pa postoji povećani rizik od inhibicije procesa anaerobne digestije, koji rade na termofilnim temperaturama, u usporedbi s mezofilnim procesima. Koncentracija slobodnog amonijaka se može izračunati pomoću jednadžbe:

$$[\text{NH}_3] = \frac{T - \text{NH}_3}{1 + \frac{\text{H}^+}{ka}},$$

u kojoj  $[\text{NH}_3]$  i  $[T - \text{NH}_3]$  predstavljaju koncentraciju slobodnog i koncentraciju ukupnog amonijaka, dok je  $[ka]$  konstanta disocijacije koja ima proporcionalan odnos s temperaturom. Ona dakle raste porastom temperature. To znači da povećanje pH i temperature dovodi do povećane inhibicije, budući da će ti čimbenici povećati udio slobodnog amonijaka. Kada je postupak inhibiran amonijakom, povećanje koncentracije hlapljivih masnih kiselina dovodi do smanjenja pH vrijednosti. To će djelomično neutralizirati učinak amonijaka (Al Seadi i sur., 2008.).

### 2.2.5.5. SASTAV SUPSTRATA

Supstrat u sebi sadrži organske tvari poput ugljikohidrata, proteina i masti. Na količinu tvari koje nastaju u procesu anaerobne fermentacije ( $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ ), uvelike utječe početni sastav supstrata. Masnoće povećavaju volumen nastalog bioplina općenito, dok povećani udio proteina u supstratu dovodi do povećanja udjela metana u bioplinskoj smjesi. To je vidljivo iz slijedeće tablice (OECD, 2010.) :

Tablica 2.2.3. Specifična iskorištenost te sastav plina pri razgradnji ugljikohidrata, masti i proteina

SUPSTRAT	KOLIČINA BIOPLINA (L/kg supstrata)	UDIO METANA (%)	UDIO UGLJIKOHIDRATA (%)	BRUTO ENERGIJA (kWh/kg supstrata)
UGLJIKOHIDRATI	790	50	50	4,0
MASTI	1250	68	32	4,9
PROTEINI	700	71	29	8,0

### 2.2.5.6. MIKROELEMENTI, MAKROELEMENTI I TOKSIČNE TVARI

Mikroelementi poput željeza, nikla, kobalta, selena, molibdena ili volframa jednako su važni za rast i opstanak mikroorganizama koji sudjeluju u procesu anaerobne fermentacije kao i makronutrijenti poput ugljika, dušika, fosfora i sumpora. Optimalnim omjerom ugljika, dušika, fosfora i sumpora (C: N: P: S) makronutrijenata smatra se 600: 15: 5: 1. Nedovoljna količina hranjivih tvari i elemenata u tragovima, kao i prevelika razgradivost supstrata mogu uzrokovati inhibiciju i poremećaje u procesu anaerobne fermentacije. Drugi čimbenik koji utječe na aktivnost anaerobnih mikroorganizama je prisutnost toksičnih spojeva. Oni se mogu unijeti u sustav zajedno sa sirovinom ili se mogu stvarati tijekom procesa. Primjena graničnih vrijednosti za toksične spojeve je otežana, s jedne strane, jer toksični spojevi nastaju u kemijskim procesima, a s druge strane zbog sposobnosti anaerobnih mikroorganizama da se u određenim granicama prilagode uvjetima okoline (Al Seadi i sur., 2008.).

## 2.2.6. RADNI PARAMETRI ANAEROBNE DIGESTIJE

### 2.2.6.1. ORGANSKO OPTEREĆENJE DIGESTORA

Izgradnja bioplinskog postrojenja kombinacija je ekonomskih i tehnoloških parametara. Dobivanje maksimalnog prinosa bioplina, uz potpunu digestiju supstrata, zahtijevalo bi dugo vrijeme retencije supstrata unutar fermentora i odgovarajuću veličinu digestora. U praksi, izbor dizajna sustava (veličina i tip digestora) ili primjenjivog vremena zadržavanja uvijek se temelji na kompromisu između dobivanja najvišeg mogućeg prinosa bioplina i opravdanog gospodarenja biljkama (Mudhoo, 2012.). U tom je smislu organsko opterećenje važan operativni parametar, što ukazuje na količinu organske suhe tvari koja se može unijeti u digestor, po volumenu i vremenskoj jedinici, prema jednadžbi koja slijedi:

$$B_R = m \times \frac{c}{V_R},$$

gdje je  $B_R$  unos organske tvari, čija je jedinica ( $\text{kg dan}^{-1}\text{dm}^{-3}$ ). Oznaka  $m$  je masa supstrata utrošena po jedinici vremena ( $\text{kg dan}^{-1}$ ). Sadržaj organske tvari je označen sa  $c$  (%).  $V_R$  predstavlja volumen digestora ( $\text{m}^3$ ) (Al Seadi i sur., 2008.).

### 1.1.1.1. VRIJEME HIDRAULIČNE RETENCIJE

Važan parametar za dimenzioniranje bioplinskog digestora je hidraulično vrijeme zadržavanja (HRT, odnosno *hydraulic retention time*). HRT je prosječni vremenski interval u kojem se supstrat drži unutar spremnika za digestiju. HRT korelira s volumenom digestora i volumenom supstrata koji se hrani jedinicom vremena, prema sljedećoj jednadžbi:

$$\text{HRT} = V_R / V$$

Mjerna jedinica za HRT je (dan). Kao i prethodnom odlomku,  $V_R$  je volumen digestora ( $\text{m}^3$ ), dok  $V$  predstavlja volumen supstrata unesenog u jedinici vremena ( $\text{m}^3 \text{ dan}^{-1}$ ).

Prema gore navedenoj jednadžbi povećanje organskog opterećenja smanjuje HRT. Vrijeme zadržavanja mora biti dovoljno dugo kako bi se osiguralo da količina mikroorganizama uklonjenih s otpadnim otpadom nije veća od količine reproduciranih mikroorganizama (bakterije u dijelu supstrata koji je ostao u digestoru). Vrijeme dupliciranja anaerobnih

bakterija obično je 10 dana ili više. Poznavanjem ciljanog HRT-a, dnevnog ulaznog materijala i brzine razgradnje supstrata, moguće je izračunati potrebni volumen fermentora (Al Seadi i sur., 2008.).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. ZADATAK**

Cilj istraživanja bio je utvrditi mogućnost korištenja biomase čiste goveđe gnojovke za proizvodnju bioplina u termofilnim uvjetima te na temelju dobivenih rezultata izraditi matematičke modele za sastav i dinamiku promjene volumena bioplina. Istraživanje je provedeno u Laboratoriju za biomasu i obnovljive izvore energije na Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku.

Proces anaerobne fermentacije odvijao se u diskontinuirano pri termofilnim uvjetima ( $T = 55^{\circ}\text{C}$ ) u retencijskom trajanju od 35 dana. Podaci za anaerobnu fermentaciju u mezofilnim uvjetima preuzeti su iz literature (Kralik, 2016.)

### **3.2. MATERIJALI I METODE**

#### **3.2.1. SUPSTRAT**

Goveđa gnojovka koja je korištena kao supstrat tijekom istraživanja prikupljana je sa farme muznih krava „Orlovnjak“. Uzorak za eksperiment je uzet iz prihvatne jame u kojoj se nakuplja gnojovka. Uzorak je zatim izmiješan mehaničkim mješalom zbog homogenizacije, a transport je obavljen u plastičnim posudama od  $15\text{ dm}^3$  koje su bile hermetički zatvorene. Svježoj gnojovci su, nakon što je donesena u laboratorij te neposredno prije početka izvođenja eksperimenta, određena osnovna fizikalno-kemijska svojstva.

### 3.2.2. APARATURA

#### Laboratorijski sušionik

U laboratorijskom sušioniku (Mettler UFE 600, Njemačka) gravimetrijski je sušenjem uzoraka pri 105 °C do konstantne mase određen udio suhe tvari u uzorku.



Slika 3.1. Laboratorijski sušionik (Mettler UFE 600, Njemačka)

#### Mufolna peć

Žarenjem suhih uzoraka pri 550 °C do konstantne mase u mufolnoj peći (Termo medicinski aparati) je određen udio hlapive organske tvari i pepela (EN13039:1999).



Slika 3.2. Mufolna peć (Termo medicinski aparati)

## **PLINSKI KROMATOGRAF**

Za analizu kemijskog sastava bioplina korišten je plinski kromatograf (Varian 3900, SAD).



Slika 3.2. Plinski kromatograf (Varian 3900, SAD)

## **Vodena kupelj**

Vodena kupelj (Termo medicinski aparati) ima kapacitet od 24 mjesta u koja se postavljaju reaktorske boce za provedbu anaerobne digestije.



Slika 3.3. Vodena kupelj (Termo medicinski aparati)



### pH metar

pH vrijednost gnojovke korištene kao supstrat za anaerobnu fermentaciju mjerena je direktno pomoću pH-metra Methrom i kombinirane staklene elektrode Methrom (Mettler Toledo Five Easy, Švicarska) na sobnoj temperaturi.



Slika 3.4. pH metar (Mettler Toledo Five Easy, Švicarska)

### 3.2.3. ODREĐIVANJE SADRŽAJA SUHE TVARI

Sadržaj suhe tvari u uzorcima utvrđen je sušenjem 100 g svježe tvari uzorka u sušioniku (Memmert UFE 600, Njemačka) (Slika 3.1.) na 75°C kroz 24 sata, zatim dodatna 3 sata na temperaturi od 105°C (Thompson, 2001.). Ukupna suha tvar izračunata je iz podataka svježeg uzorka i suhog uzorka nakon sušenja:

$$\text{Ukupna suha tvar (\%)} = [\text{neto suha tvar (g)} \div \text{neto svježi uzorak (g)}] \times 100$$

### 3.2.4. ODREĐIVANJE SADRŽAJA PEPELA I ORGANSKE TVARI

Ukupan sadržaj pepela i organske tvari određen je žarenjem na 550°C tijekom 2 sata (Thompson, 2001.) u peći za žarenje, a korišteni su uzorci suhe tvari nakon sušenja na 75°C i sljedeće formule:

$$\text{pepeo (\%)} = \frac{[\text{neto masa pepela nakon žarenja}]}{[\text{neto masa suhog uzorka (g)}]} \times 100$$

$$\text{organska tvar (\%)} = 1 - \frac{[\text{neto masa pepela nakon žarenja (g)}]}{[\text{neto masa suhog uzorka (g)}]} \times 100$$

### 3.2.5. ODREĐIVANJE Ph VRIJEDNOSTI

pH u uzorcima je izmjeren pomoću pH-metra Methrom i kombinirane staklene elektrode Methrom (Mettler Toledo Five Easy, Švicarska). Baždarenje elektrode prije mjerenja obavljeno je korištenjem standardnih puferских otopina (pH = 4,01 i pH = 7,00) (EN1303789).

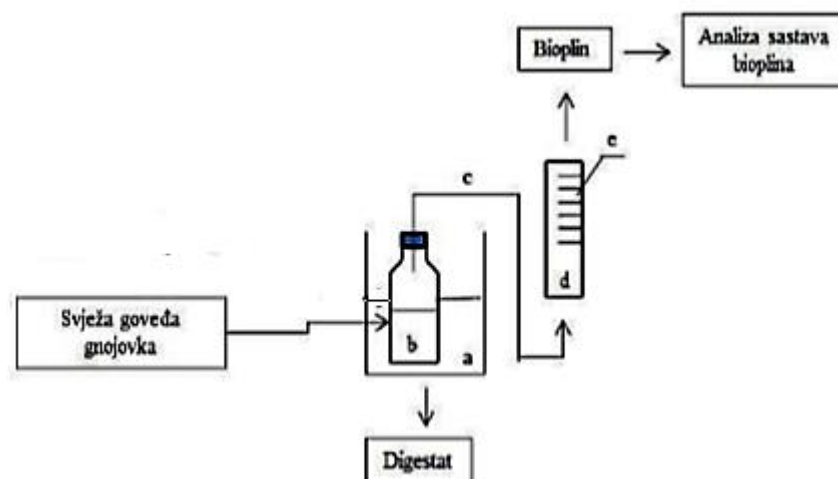
### 3.2.6. PROIZVODNJA BIOPLINA

Proces anaerobne digestije proveden je diskontinuirano pri termofilnim uvjetima ( $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) tijekom 35 dana. Aparatura se sastoji od 2 vodene kupelji od kojih svaka ima 24 mjesta u za reaktorske boce volumena 500 ml, u kojima se provodi proces anaerobne digestije. Svježa goveđa gnojovka odvagana je u reaktorske boce i homogenizirana. Reaktorske su boce potom hermetički zatvorene i postavljene u tople vodene kupelji. Reaktorske boce su povezane preko gumenih crijeva s plastičnim menzurama ( $V = 2\text{ dm}^3$ ), u kojima se nalazi prezasićena otopina NaCl-a, koja se dodaje jer se u njoj bioplin ne otapa. Proizvedeni bioplin iz reaktorskih boca preko gumenih crijeva odlazi u menzure što se odvija po načelu istiskivanja tekućine (**Slika 3.5.**)



Slika 3.5. Aparatura za proizvodnju bioplina

Volumen proizvedenog bioplina očitavan je pomoću oznaka volumena na menzurama, a zbroj svih ukupnih volumena dnevne proizvodnje bioplina činio je kumulativnu proizvodnju bioplina. Uzorkovanje i analiza sastava proizvedenog bioplina provedeni su svaki dan do početka faze metanogeneze, a nakon toga svaki treći dan. Radni volumen reaktorskih boca iznosio je 500 ml, a na istom uzorku provedena su 2 ponavljanja. Budući da je tijekom procesa anaerobne digestije potrebno održavati homogenost uzorka, on se jednom dnevno miješao. Završetak fermentacije bio je na dan kada je dnevna proizvodnja bioplina činila manje od 1 % ukupno proizvedenog bioplina. Kovačić i sur. (2017.) u svom radu daju shematski prikaz navedenog procesa (**Slika 3.6.**)



Slika 3.6. Shematski prikaz provedbe šaržnog procesa anaerobne digestije:

- a) termostatisirana vodena kupelj , b) reaktorska boca, c) gumeno crijevo, d) prezasićena otopina NaCl-a, e) menzura za prikupljanje bioplina

### 3.2.7. ANALIZA KEMIJSKOG SASTAVA BIOPLINA

Proizvedeni bioplin skupljan je u plastične boce volumena  $0,25 \text{ dm}^3$  preko gumenog crijeva spojenog na gornji izlazni ventil menzure. Drugi kraj gumenog crijeva uronjen u plastičnu bocu koja je potpuno napunjena prezasićenom otopinom NaCl-a, grlom okrenuta prema dolje te uronjena u prezasićenu otopinu NaCl-a. Otvaranjem ventila na menzuri bioplin se ispušta u plastičnu bocu. Boca se zatvara kada je u njoj dovoljna količina bioplina, na način da je stalno uronjena ispod razine slane otopine. Potrebno je ostaviti manju količinu prezasićene otopine NaCl-a u boci kako ne bi došlo do gubitka bioplina (Kovačić, 2017.).

Plin za analizu je pomoću spojenih posuda prenesen iz plastične boce u plinsku biretu (koja je također napunjena prezasićenom otopinom NaCl-a) korištenjem podtlaka stvorenog istjecanjem prezasićene otopine NaCl-a. Bireta je spojena s ventilom za uzorkovanje pomoću kojeg se plin uvodi u plinski kromatograf (Varian 3900, SAD). Plinski kromatograf je sadržavao jedan TCD detektor, a plinovi nosioci bili su helij (čistoće 5,0) i sintetski zrak (bez ugljikovodika). Detektor je radio pri temperaturi  $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  i referentnom protoku  $1 \text{ mL/min}$ . Na instrumentu je bila instalirana jedna kolona ( $10 \times 1/8''$  od nehrđajućeg čelika, Restek SN: C14030) koja je radila na referentnom protoku  $p = 1 \text{ bar}$ . Udjeli  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$  su određeni prema modificiranoj metodi (HRN ISO 69744:2000) (Kovačić, 2017.).

### 3.2.8. METODA POLINOMNE REGRESIJE

Metode regresije koriste se za donošenje zaključaka o nizu slučajnih varijabli  $y(n)$ , koje ovise o nezavisnoj varijabli  $x(n)$ . Primjenom metode sparuju se odgovarajuće slučajnih, odnosno zavisne varijable  $y(n)$  i nezavisne varijable  $x(n)$ . U konkretnim primjerima nezavisnu varijablu  $x$  često zovemo kontroliranom ili prediktivnom varijablom. Cilj je na temelju sparenih mjerenja  $(x_n, y_n)$  ustanoviti ovisnost slučajnih varijabli  $y$  o nezavisnoj varijabli  $x$ . Odnos između dvije varijable  $X$  i  $Y$  može se prikazati preko modela:

$$y_i = f(x_i) + e_i \quad (i = 1, \dots, n)$$

u kojem  $f(x)$  predstavlja regresijsku funkciju, a  $e_i$  nezavisnu slučajnu varijablu. Ako se radi o modelu koji sadrži jednu nezavisnu varijablu tada se radi o jednostavnom regresijskom modelu, a ako model sadrži više od jedne nezavisne varijable govorimo o višestrukom regresijskom modelu (Šuvak N., Benšić M, 2013.). Polinomna regresija opisuje promjenu zavisne varijable polinomom. U ovom radu korišteni su polinomi trećeg, četvrtog i šestog stupnja. Primjer polinoma šestog stupnja:

$$y_i = ax^6 + ax^5 + ax^4 + ax^3 + ax^2 + ax^1 + b$$

Svaka jednadžba regresije ima izražen pripadajući koeficijent determinacije  $R^2$ . On je specifičan pokazatelj reprezentativnosti, odnosno točnosti modela koji predstavlja. Vrijednost koeficijenta determinacije iznosi  $0 \leq R^2 \leq 1$ . Što je  $R^2$  bliži vrijednosti 1 to je on reprezentativniji, odnosno pokazuje veću točnost modela. Šuvak i Benšić (2013.) prilažu i tzv. Chadockovu tablicu kojom opisuju povezanost vrijednosti koeficijenta determinacije s točnošću modela:

Tablica 3.1. Chadockova tablica

$R^2$	Tumačenje veze
0	odsutnost veze
0.00 - 0.25	slaba veza
0.25 - 0.64	veza srednje jakosti
0.64 - 1	čvrsta veza
1	potpuna veza

## **4. RASPRAVA I REZULTATI**

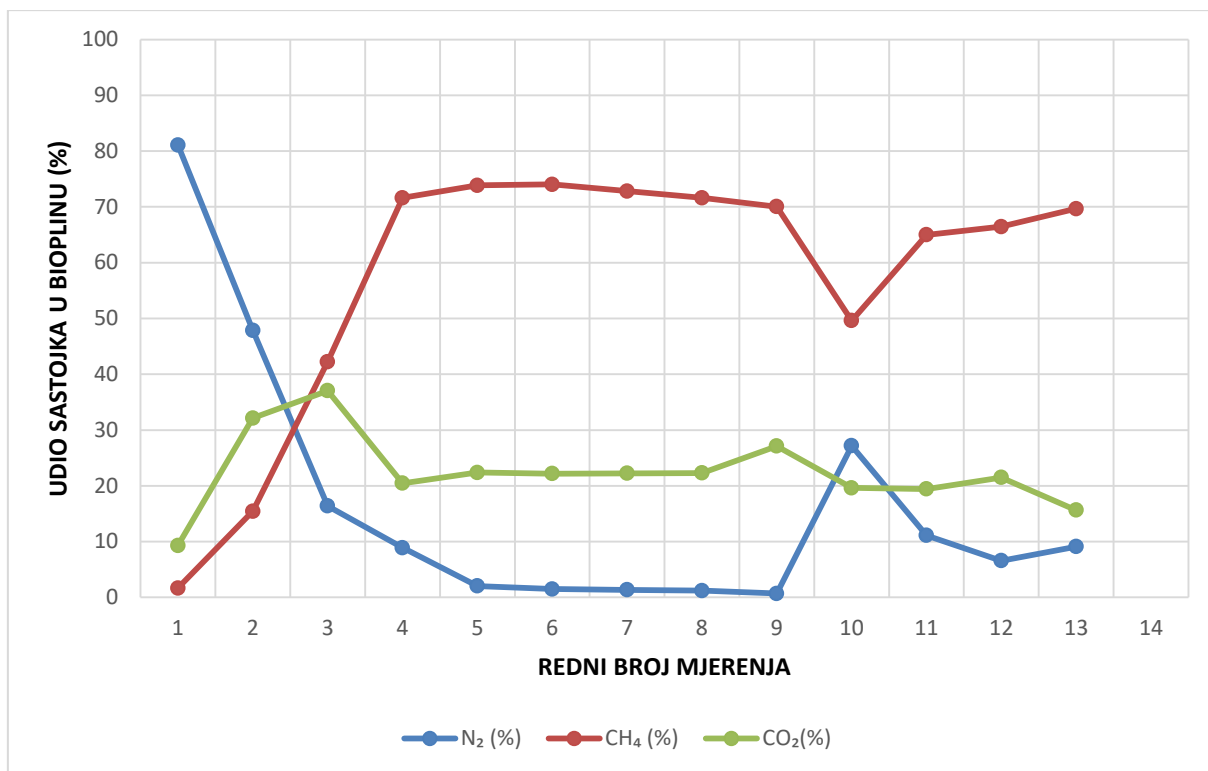
#### **4.1. PROIZVODNJA BIOPLINA U MEZOFILNIM UVJETIMA**

U **Tablicama 4.1.1 i 4.1.2.** prikazani su izračunati postotni udjeli sastojaka bioplina, dok se u **Tablici 4.1.3.** nalaze izračunati postotni udjeli suhe i organske tvari u čistoj gnojovci kao sirovini za proizvodnju bioplina pri mezofilnim uvjetima. **Tablica 4.1.4.** prikazuje predložene prediktivne polinomne matematičke modele promjene volumena bioplina za tri faze proizvodnje, a u **Tablici 4.1.5.** se nalaze predloženi prediktivni polinomni matematički modeli promjene postotnih udjela sastojaka za tri faze proizvodnje bioplina, iz čiste gnojovke u mezofilnim laboratorijskim uvjetima. Navedene tablice grafički su prikazane na **Slikama 4.1.1-4.1.7.** Oznake KDA1 i KDA2 predstavljaju uzorak čiste gnojovke korištene u eksperimentu. Dakle, obje oznake predstavljaju isti uzorak na kojemu su se izvodila dva paralelna ispitivanja.

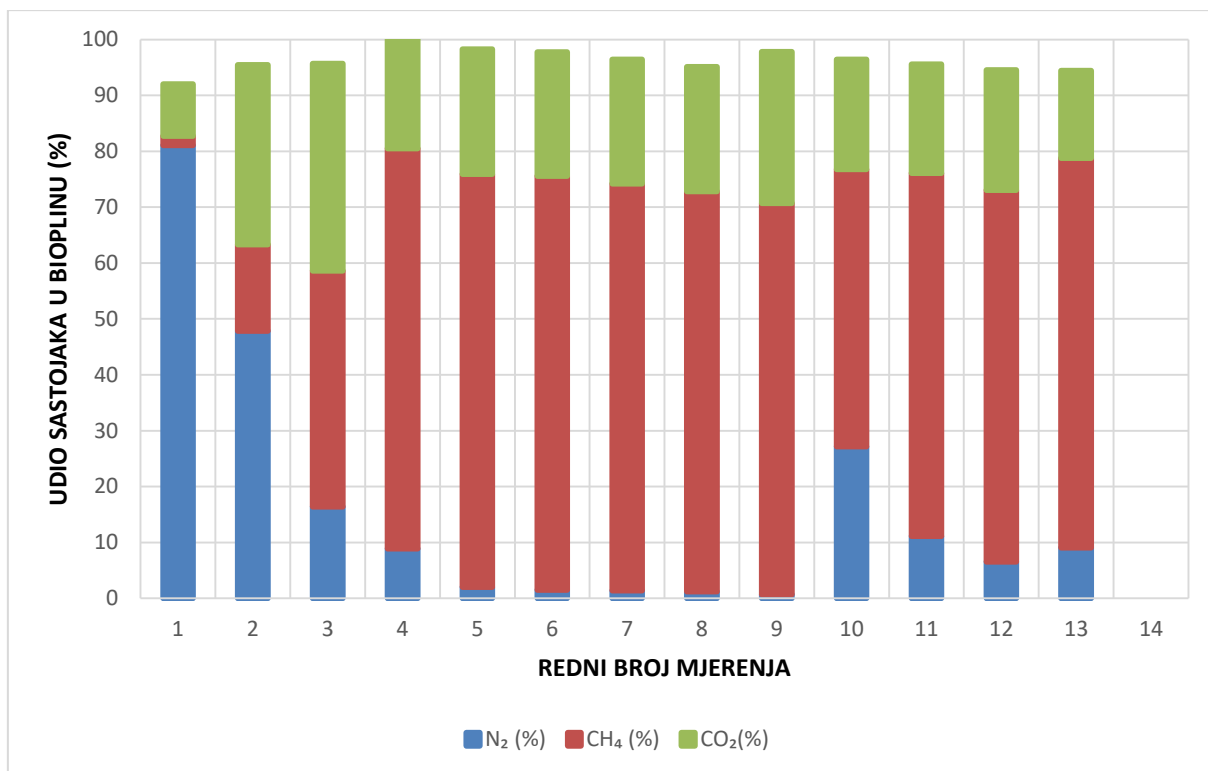
Tablica 4.1.1. Izračunati postotni udjeli sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenom iz čiste gnojovke u laboratoriju pri mezofilnim uvjetima, pokus 1.

Redni broj mjerjenja	Uzorak	Udio N <sub>2</sub> (%)	Udio CH <sub>4</sub> (%)	Udio CO <sub>2</sub> (%)	Suma postotaka (%)
1	KDA 1	81,08	1,66	9,29	92,03
2	KDA 1	47,86	15,45	32,14	95,45
3	KDA 1	16,38	42,24	37,06	95,68
4	KDA 1	8,89	70,63	20,45	99,97
5	KDA 1	2,04	73,86	22,39	98,29
6	KDA 1	1,51	74,04	22,19	97,74
7	KDA 1	1,37	72,83	22,25	96,45
8	KDA 1	1,22	71,61	22,30	95,13
9	KDA 1	0,68	70,03	27,12	97,83
10	KDA 1	27,19	49,61	19,63	96,43
11	KDA 1	11,12	64,99	19,44	95,55
12	KDA 1	6,57	66,46	21,50	94,53
13	KDA 1	9,09	69,67	15,65	94,41





Slika 4.1.1. Izračunati postotni udjeli sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenog iz čiste gnojovke u laboratoriju pri mezofilnim uvjetima, pokus 1.

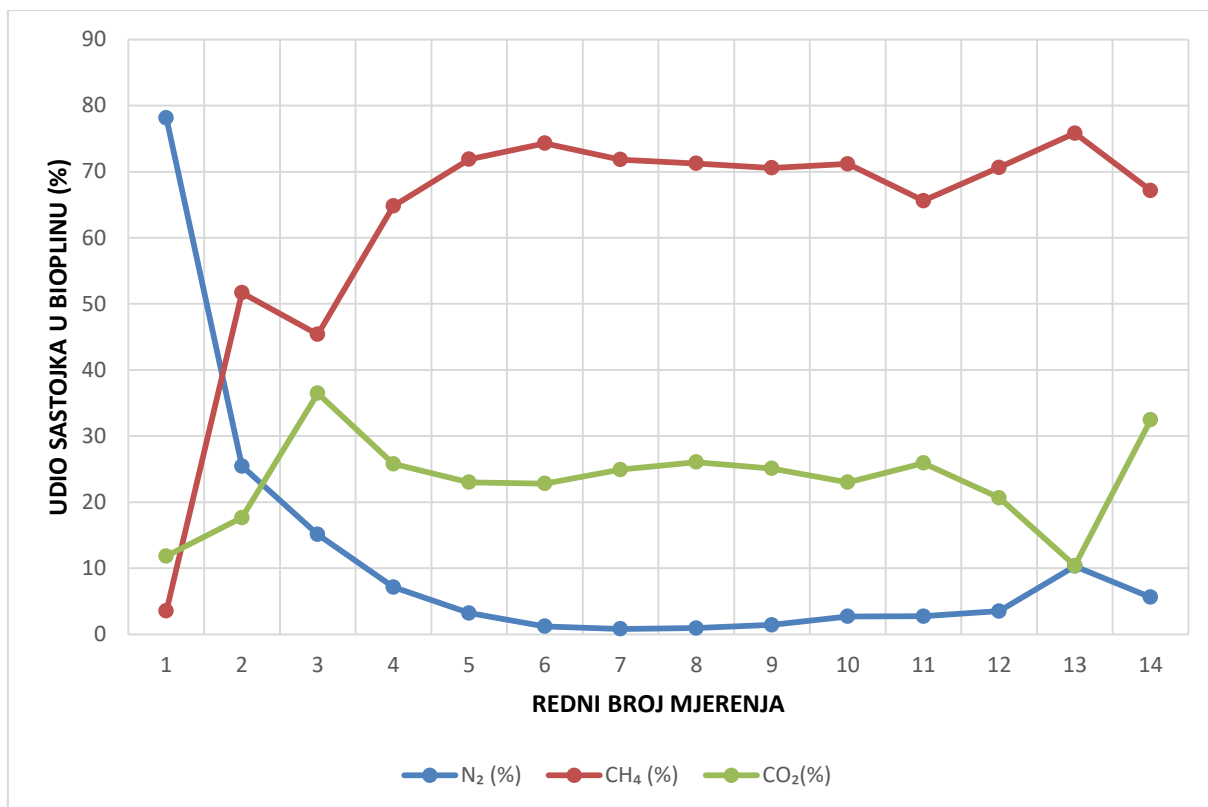


Slika 4.1.2. Sumirani prikaz izračunatih postotnih udjela sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenog iz čiste gnojovke u laboratoriju pri mezofilnim uvjetima, pokus 1.

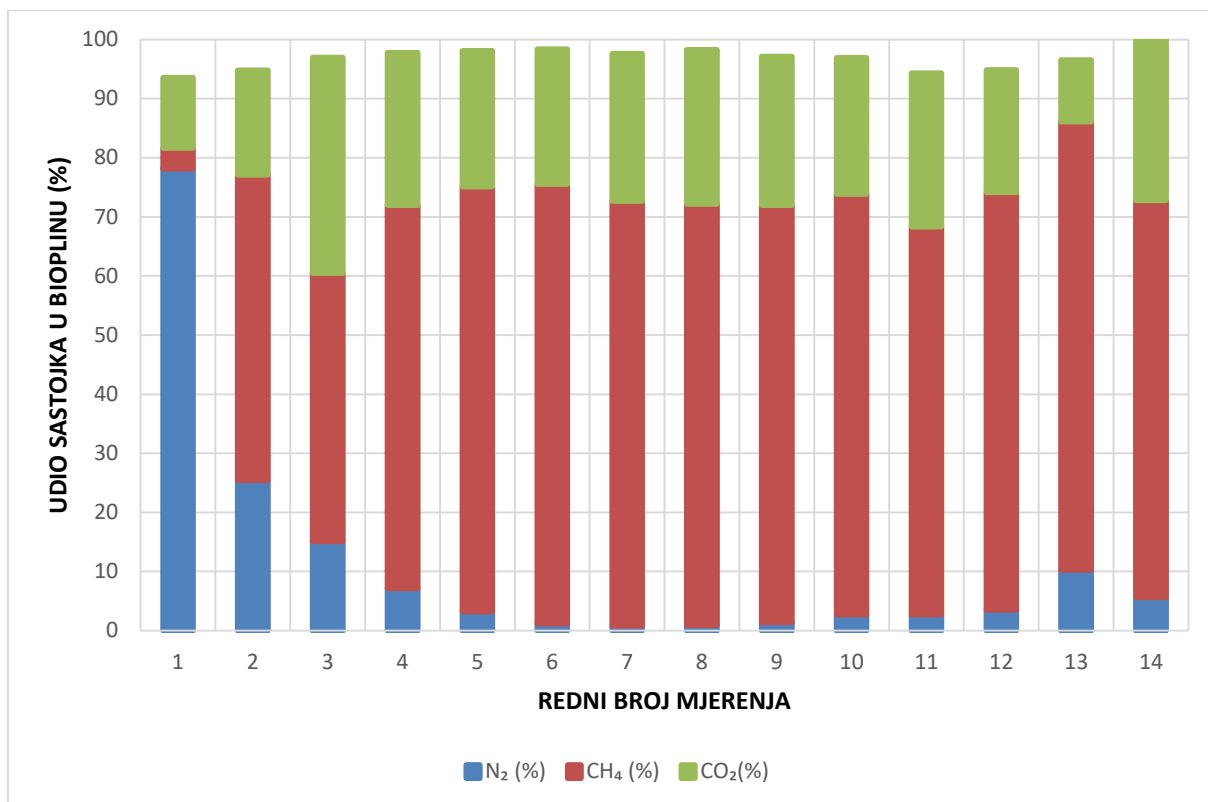
**Slika 4.1.2.** ne prikazuje ukupan udio sastojaka u bioplinu jer su prilikom eksperimenta praćene vrijednosti za isključivo za dušik, metan i ugljikov dioksid. Isto vrijedi za **Slike 4.1.4.**, **4.2.2.** i **4.2.4.**

Tablica 4.1.2. Izračunati postotni udjeli sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenom iz čiste gnojovke u laboratoriju pri mezofilnim uvjetima, pokus 2.

Redni broj mjerjenja	Uzorak	Udio N <sub>2</sub> (%)	Udio CH <sub>4</sub> (%)	Udio CO <sub>2</sub> (%)	Suma postotaka (%)
1	KDA 2	78,13	3,54	11,85	93,52
2	KDA 2	25,45	51,68	17,66	94,79
3	KDA 2	15,11	45,38	36,47	96,96
4	KDA 2	7,14	64,82	25,79	97,75
5	KDA 2	3,23	71,87	23,01	98,11
6	KDA 2	1,22	74,31	22,82	98,35
7	KDA 2	0,82	71,84	24,92	97,58
8	KDA 2	0,95	71,25	26,06	98,26
9	KDA 2	1,42	70,58	25,10	97,1
10	KDA 2	2,71	71,17	23,01	96,89
11	KDA 2	2,74	65,62	25,91	94,27
12	KDA 2	3,51	70,65	20,66	94,82
13	KDA 2	10,31	75,83	10,39	96,53
14	KDA 2	5,63	67,17	32,46	105,26



Slika 4.1.3 Izračunati postotni udjeli sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenog iz čiste gnojovke u laboratoriju pri mezofilnim uvjetima, pokus 2.

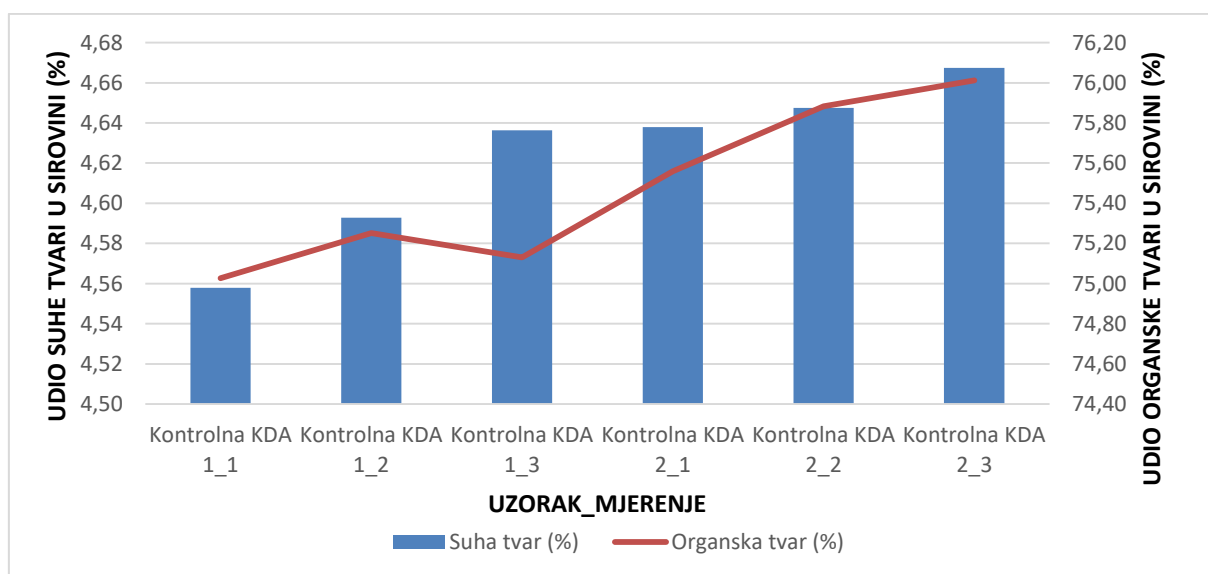


Slika 4.1.4 Sumirani prikaz izračunatih postotnih udjela sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenog iz čiste gnojovke u laboratoriju pri mezofilnim uvjetima, pokus 2.

Tablica 4.1.3. Izračunati postotni udjeli suhe i organske tvari čistoj gnojovci kao sirovini za proizvodnju bioplina pri mezofilnim uvjetima, pokus 1 i 2.

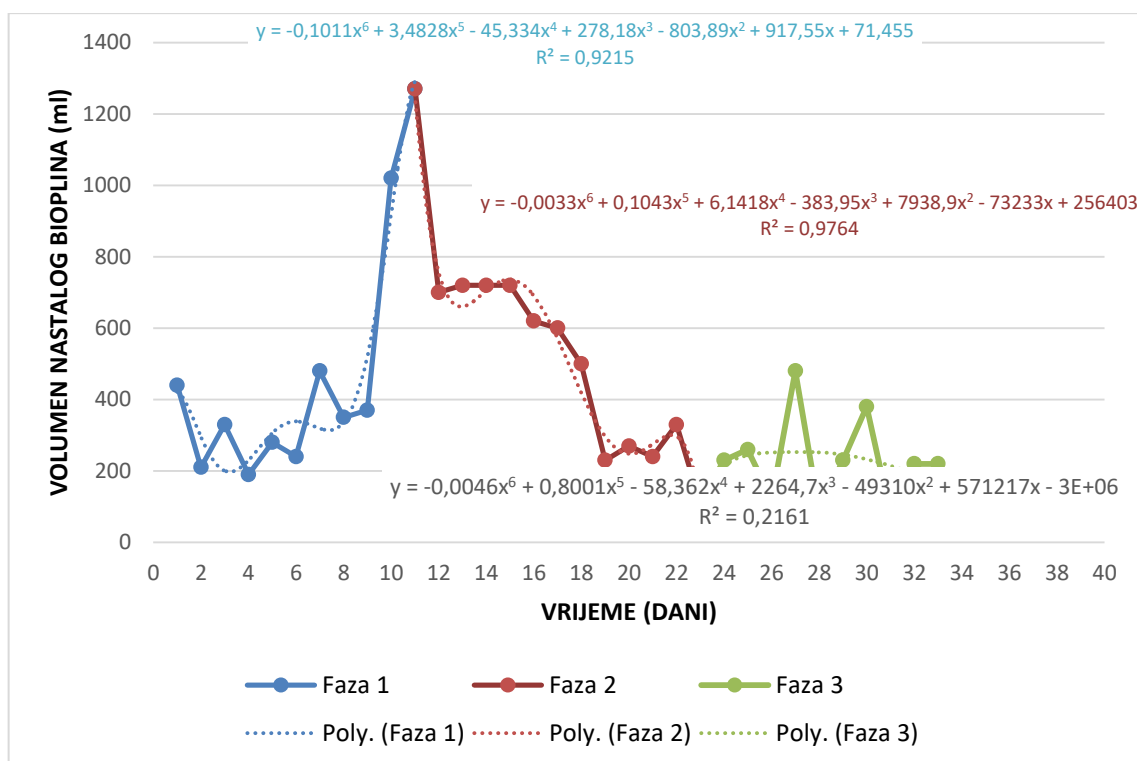
Naziv uzorka	Udio suhe tvari (%)	Udio organske tvari (%)	Suma postotnih udjela suhe i organske tvari (%)
KDA 1_1	4,56	75,03	79,59
KDA 1_2	4,59	75,25	79,84
KDA 1_3	4,64	75,13	79,77
KDA 2_1	4,64	75,56	80,20
KDA 2_2	4,65	75,88	80,53
KDA 2_3	4,67	76,01	80,68

Izvedena su po tri mjerenja na jednom uzorku. Razliku postotnog udjela do 100 % čini tekućina koja ispari tijekom sušenja.



Slika 4.1.5. Izračunati postotni udjeli suhe i organske tvari u goveđoj gnojovci korištenoj kao supstrat za anaerobnu fermentaciju pri mezofilnim uvjetima za proizvodnju bioplina, pokusi 1 i 2.

U oznaci KDA x\_y, x označava broj uzorka, dok y označava broj mjerenja.



Slika 4.1.6. Dinamički modeli promjene volumena nastalog bioplina za tri faze proizvodnje pri mezofilnim uvjetima

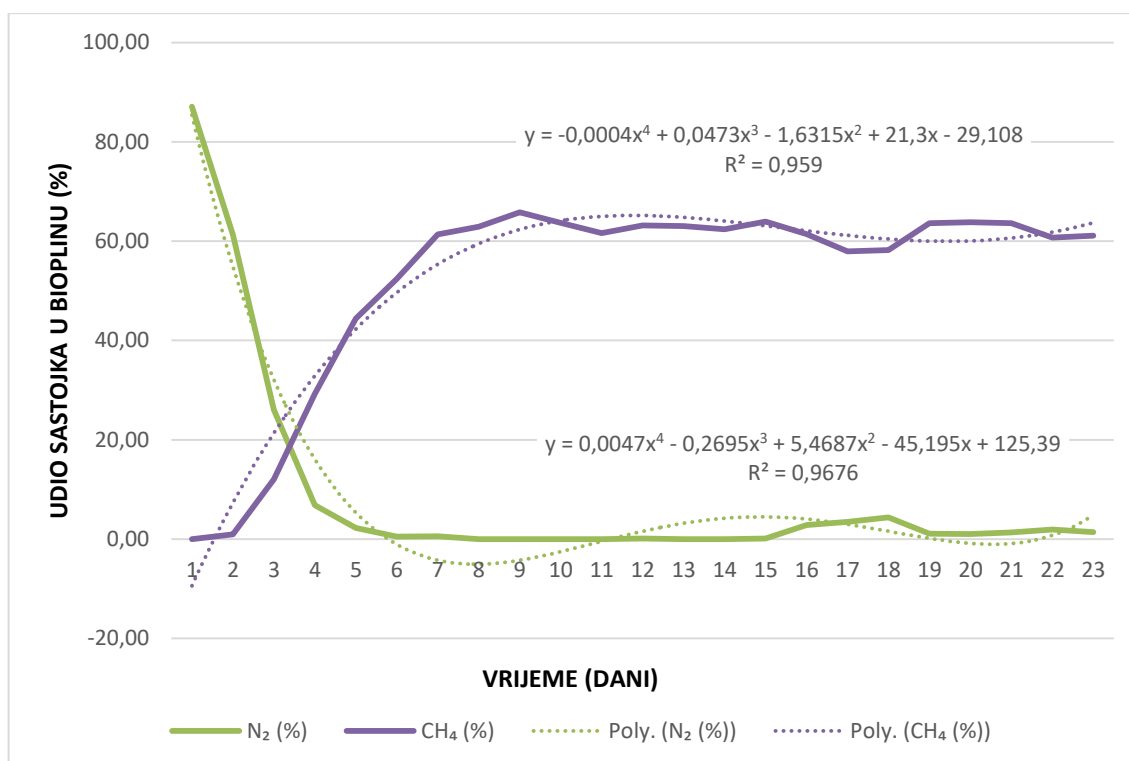
Prediktivni matematički modeli za izračunavanje volumena nastalog bioplina za sve tri faze proizvodnje izraženi su polinomnom regresijom šestog stupnja (matematički izrazi prikazani su na **Slici 4.1.6**). Proizvodnja je podijeljena na tri dinamičke faze, prema proizvedenom volumenu nastalog bioplina. Prva faza predstavlja intenzivan rast volumena bioplina koja traje od početka do 11. dana procesa anaerobne fermentacije. U drugoj fazi, koja traje od 11. do 23. dana, se smanjuje volumen bioplina koji nastaje u procesu. Treća faza procesa je dio u kojoj nema značajne promjene volumena bioplina. Proces proizvodnje bioplina nije moguće opisati samo jednom jednadžbom koja bi imala zadovoljavajuću točnost ( $R^2 > 0,9$ ). Iz tog razloga je neophodno proces podijeliti u tri faze.

Tablica 4.1.4. Predloženi prediktivni polinomni matematički modeli promjene volumena bioplina za tri faze proizvodnje, iz čiste gnojovke u mezofilnim laboratorijskim uvjetima

	Prediktivni matematički modeli	R <sup>2</sup>
<b>Faza 1</b>	$y = -0,1011x^6 + 3,4828x^5 - 45,334x^4 + 278,18x^3 - 803,89x^2 + 917,55x + 71,455$	0,9215
<b>Faza 2</b>	$y = -0,003 x^6 + 0,1043x^5 + 6,1418x^4 - 383,95x^3 + 7938,9x^2 - 73233x + 256403$	0,9764
<b>Faza 3</b>	$y = -0,0046 x^6 + 0,8001x^5 - 58,362x^4 + 2264,7x^3 - 49310x^2 + 571217x - 3E+06$	0,2161

Za izradu prediktivnih matematičkih modela za izračunavanje volumena nastalog bioplina za sve tri faze proizvodnje bioplina u mezofilnim uvjetima koristi se polinomna regresija šestog stupnja jer se tek pri šestom stupnju polinomne regresije dobije zadovoljavajuća točnost modela ( $R^2 > 0,9$ ).





Slika 4.1.7. Dinamički modeli promjene postotnih udjela sastojaka bioplina za tri faze mezofilne proizvodnje

Prediktivni matematički modeli za izračunavanje postotnih udjela sastojaka bioplina za sve tri faze proizvodnje izraženi su polinomnom regresijom četvrtog stupnja (matematički izrazi prikazani su na **Slici 4.1.7.**). Modeli su izrađeni prema podacima iz **Tablice 4.1.1.**

Tablica 4.1.5. Predloženi prediktivni polinomni matematički modeli promjene postotnih udjela sastojaka u ukupnom volumenu bioplina za tri faze proizvodnje, iz čiste gnojovke u mezofilnim laboratorijskim uvjetima

Sastojak bioplina	Prediktivni matematički model	R <sup>2</sup>
N <sub>2</sub>	$y = 0,0047x^4 - 0,2695x^3 + 5,4687x^2 - 45,195x + 125,39$	0,9676
CH <sub>4</sub>	$y = -0,0004x^4 + 0,0473x^3 - 1,6315x^2 + 21,3x - 29,108$	0,959

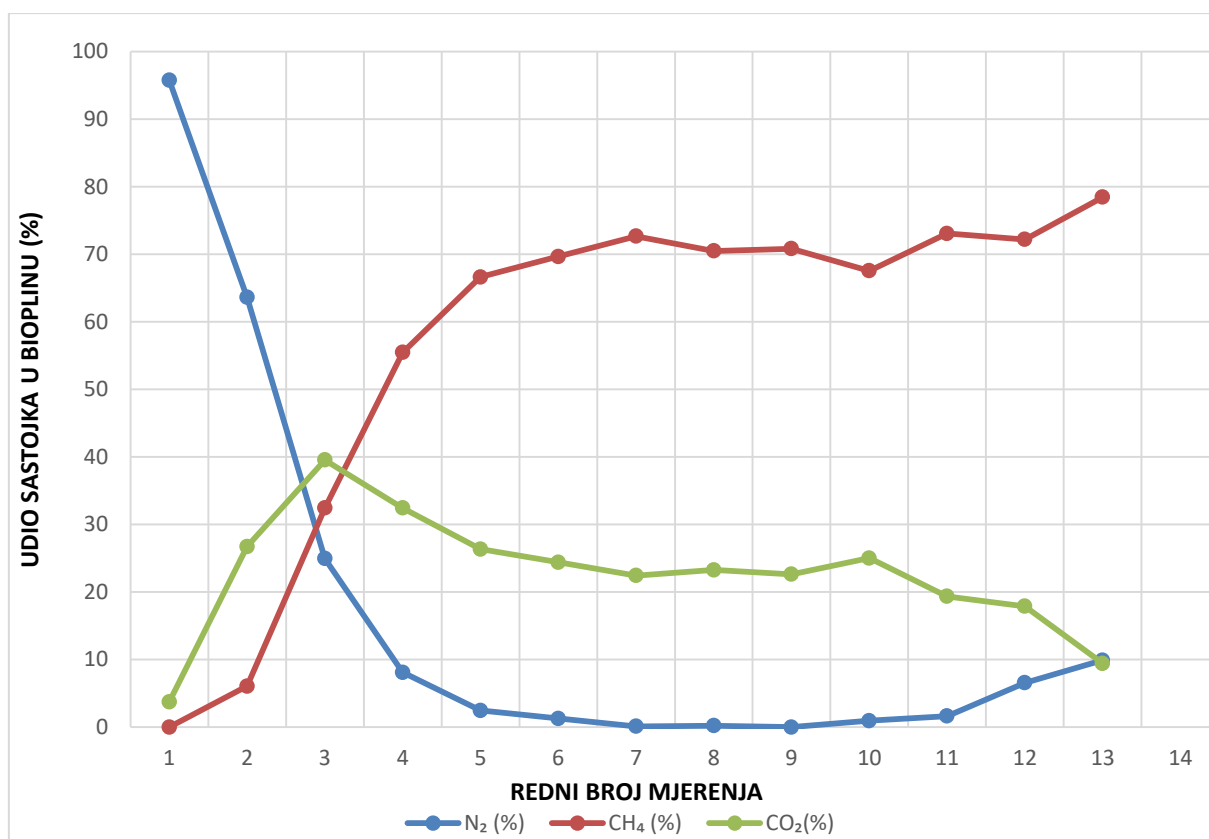
Za izradu prediktivnih matematičkih modela za izračunavanje postotnih udjela sastojaka bioplina za sve tri faze proizvodnje bioplina u mezofilnim uvjetima koristi se polinomna regresija četvrtog stupnja jer se tek pri četvrtom stupnju polinomne regresije dobije zadovoljavajuća točnost modela ( $R^2 > 0,9$ ).

## **4.2. PROIZVODNJA BIOPLINA U TERMOFILNIM UVJETIMA**

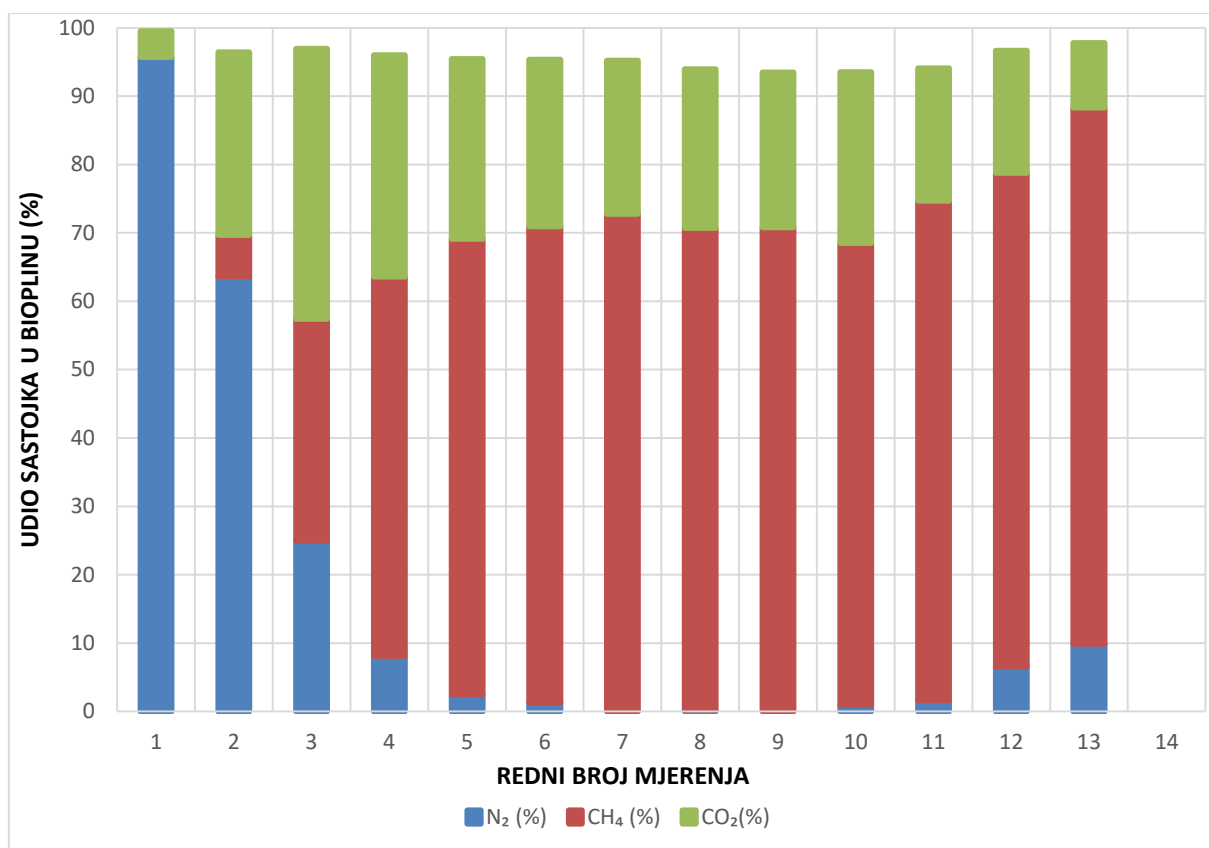
U **Tablicama 4.2.1.** i **4.2.2.** prikazani su izračunati postotni udjeli sastojaka bioplina, a u **Tablici 4.2.3.** se nalaze izračunati postotni udjeli suhe i organske tvari u čistoj gnojovci kao sirovini za proizvodnju bioplina, pri termofilnim uvjetima. **Tablica 4.2.4.** prikazuje predložene prediktivne polinomne matematičke modele promjene volumena bioplina za tri faze proizvodnje bioplina, dok se u **Tablici 4.2.5.** se nalaze predloženi prediktivni polinomni matematički modeli promjene postotnih udjela sastojaka za tri faze proizvodnje bioplina, iz čiste gnojovke u termofilnim laboratorijskim uvjetima. Navedene tablice grafički su prikazane na **Slikama 4.2.1.-4.2.7.** Oznake KT1 i KT2 predstavljaju uzorak čiste gnojovke korištene u eksperimentu. Obje oznake predstavljaju isti uzorak na kojemu su izvedena dva paralelna mjerenja.

Tablica 4.2.1. Izračunati postotni udjeli sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenom iz čiste gnojovke u laboratoriju pri termofilnim uvjetima, pokus 1.

Redni broj mjerjenja	Uzorak	Udio N <sub>2</sub> (%)	Udio CH <sub>4</sub> (%)	Udio CO <sub>2</sub> (%)	Suma postotaka (%)
1	KT 1	95,75	0,00	3,75	99,5
2	KT 1	63,63	6,07	26,72	96,42
3	KT 1	24,95	32,45	39,55	96,95
4	KT 1	8,11	55,47	32,45	96,03
5	KT 1	2,47	66,64	26,34	95,45
6	KT 1	1,29	69,66	24,40	95,35
7	KT 1	0,11	72,67	22,45	95,23
8	KT 1	0,22	70,49	23,26	93,97
9	KT 1	0,00	70,82	22,64	93,46
10	KT 1	0,95	67,55	25,03	93,53
11	KT 1	1,64	73,08	19,35	94,07
12	KT 1	6,57	72,21	17,89	96,67
13	KT 1	9,90	78,45	9,44	97,79



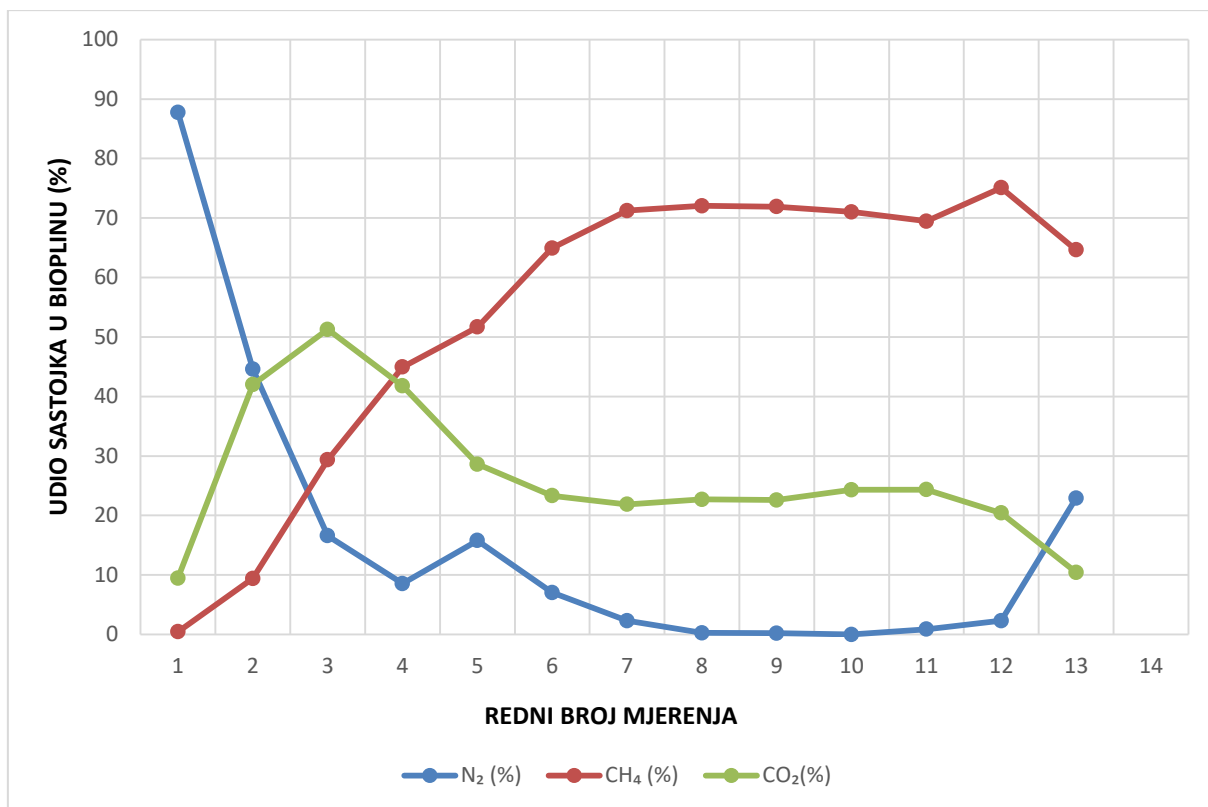
Slika 4.2.1. Izračunati postotni udjeli sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenog iz čiste gnojovke u laboratoriju pri termofilnim uvjetima, pokus 1.



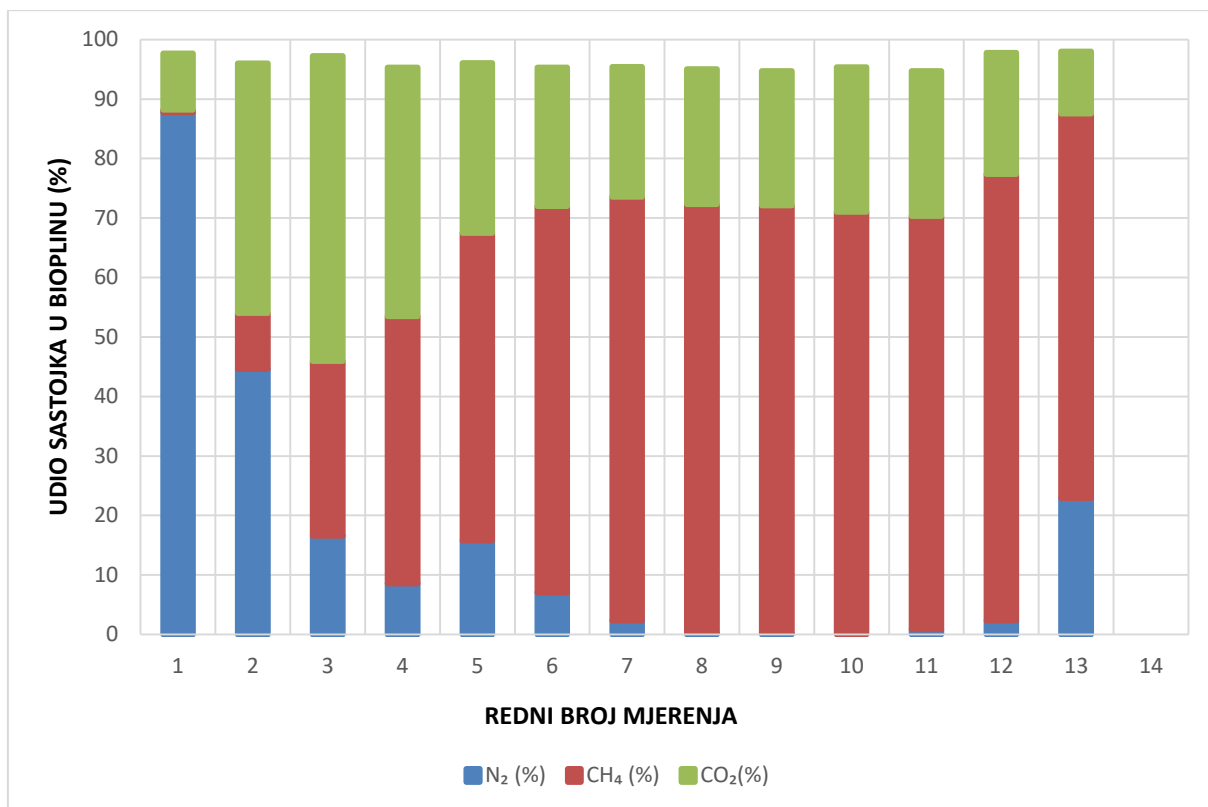
Slika 4.2.2. Sumirani prikaz izračunatih postotnih udjela sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenog iz čiste gnojovke u laboratoriju pri termofilnim uvjetima, pokus 1.

Tablica 4.2.2. Izračunati postotni udjeli sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenom iz čiste gnojovke u laboratoriju pri termofilnim uvjetima, pokus 2.

Redni broj mjerenja	Uzorak	Udio N <sub>2</sub> (%)	Udio CH <sub>4</sub> (%)	Udio CO <sub>2</sub> (%)	Suma postotaka (%)
1	KT2	87,76	0,46	9,46	97,68
2	KT2	44,61	9,42	41,99	96,02
3	KT2	16,59	29,36	51,28	97,23
4	KT2	8,56	44,96	41,77	95,29
5	KT2	15,79	51,67	28,61	96,07
6	KT2	7,04	64,95	23,31	95,3
7	KT2	2,32	71,23	21,86	95,41
8	KT2	0,27	72,05	22,70	95,02
9	KT2	0,20	71,92	22,60	94,72
10	KT2	0,00	71,01	24,33	95,34
11	KT2	0,88	69,47	24,35	94,7
12	KT2	2,30	75,09	20,41	97,8
13	KT2	22,93	64,64	10,44	98,01



Slika 4.2.3. Izračunati postotni udjeli sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenog iz čiste gnojovke u laboratoriju pri termofilnim uvjetima, pokus 2.



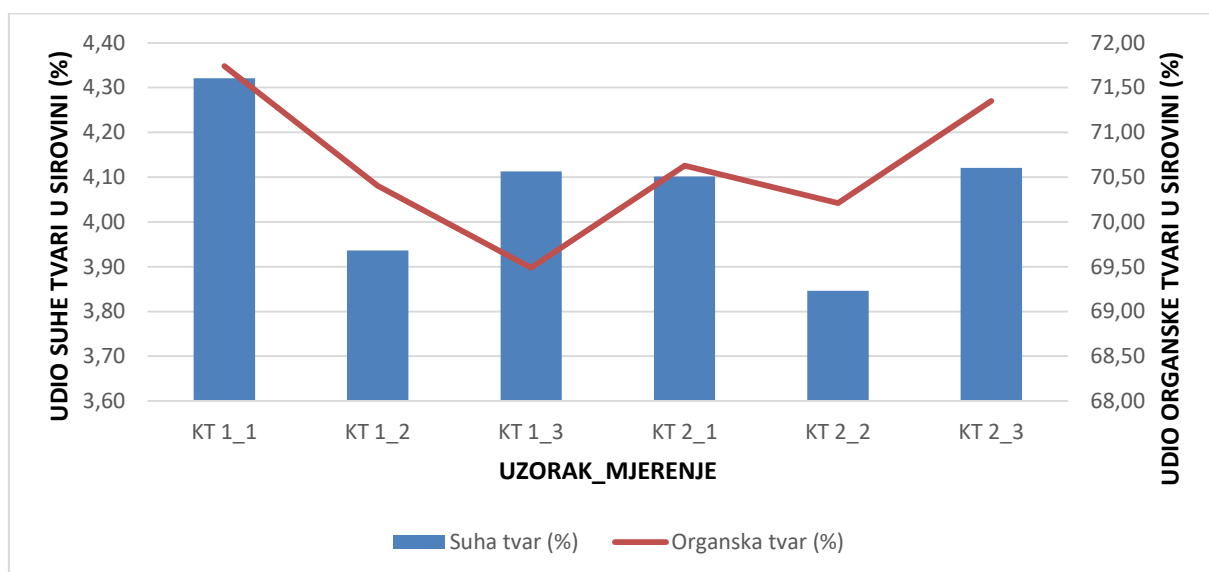
Slika 4.2.4. Sumirani prikaz izračunatih postotnih udjela sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenog iz čiste gnojovke u laboratoriju pri termofilnim uvjetima, pokus 2.



Tablica 4.2.3. Izračunati postotni udjeli suhe i organske tvari čistoj gnojovci kao sirovini za proizvodnju bioplina pri termofilnim uvjetima, pokus 1 i 2.

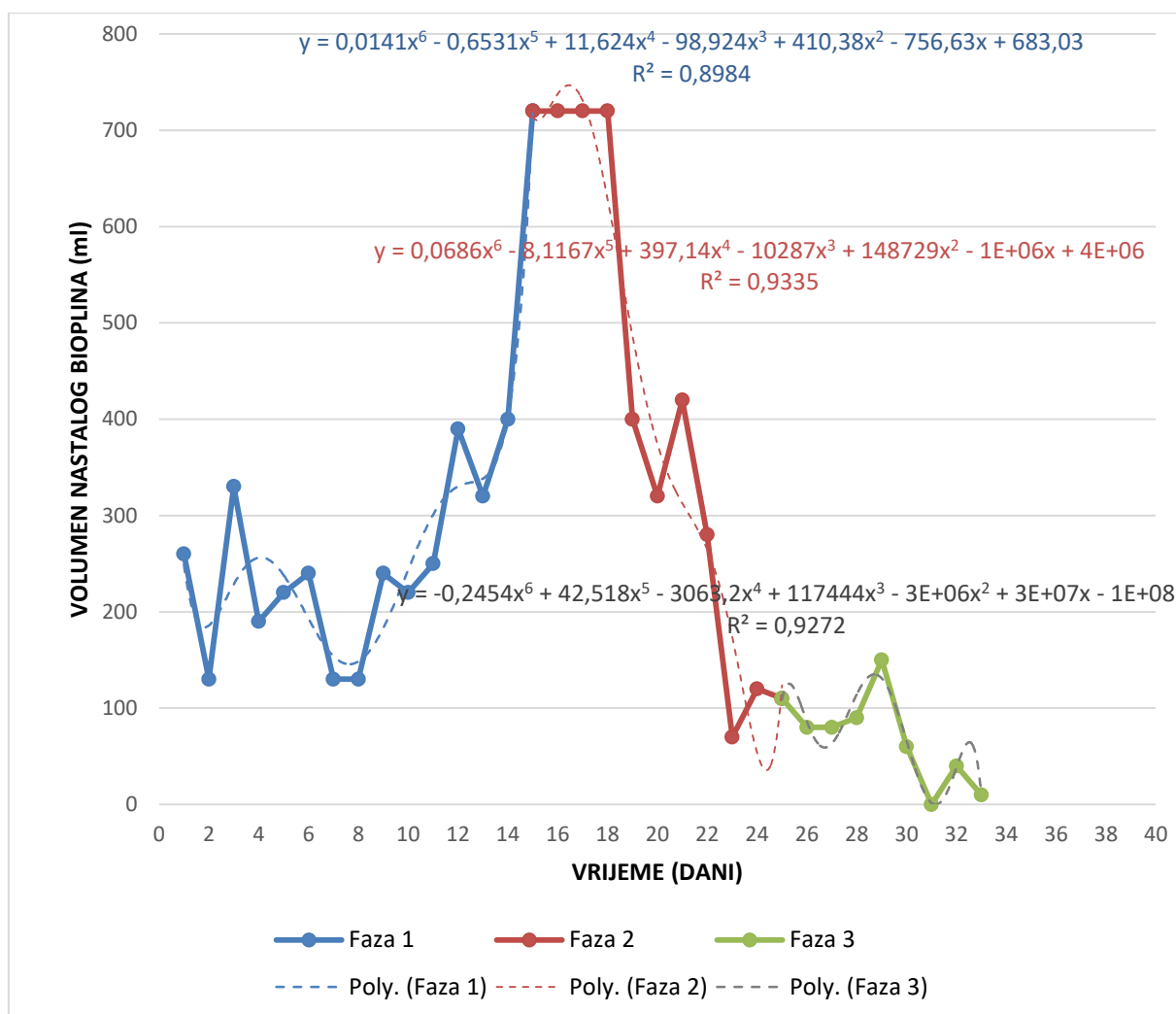
Naziv uzorka	Udio suhe tvari (%)	Udio organska tvar (%)	Suma postotnih udjela suhe i organske tvari (%)
KT 1_1	4,32	71,74	76,06
KT 1_2	3,94	70,40	74,34
KT 1_3	4,11	69,49	73,60
KT 2_1	4,10	70,63	74,73
KT 2_2	3,85	70,21	74,06
KT 2_3	4,12	71,35	75,47

Izvedena su po tri mjerenja za jedan uzorak. Razliku postotnog udjela do 100 % čini tekućina koja ispari tijekom sušenja.



Slika 4.2.5. Izračunati postotni udjeli suhe i organske tvari u goveđoj gnojovci korištenoj kao supstrat za anaerobnu fermentaciju pri termofilnim uvjetima za proizvodnju bioplina, pokusi 1 i 2.

U oznaci KT x\_y, x označava broj uzorka, dok y označava broj mjerenja.



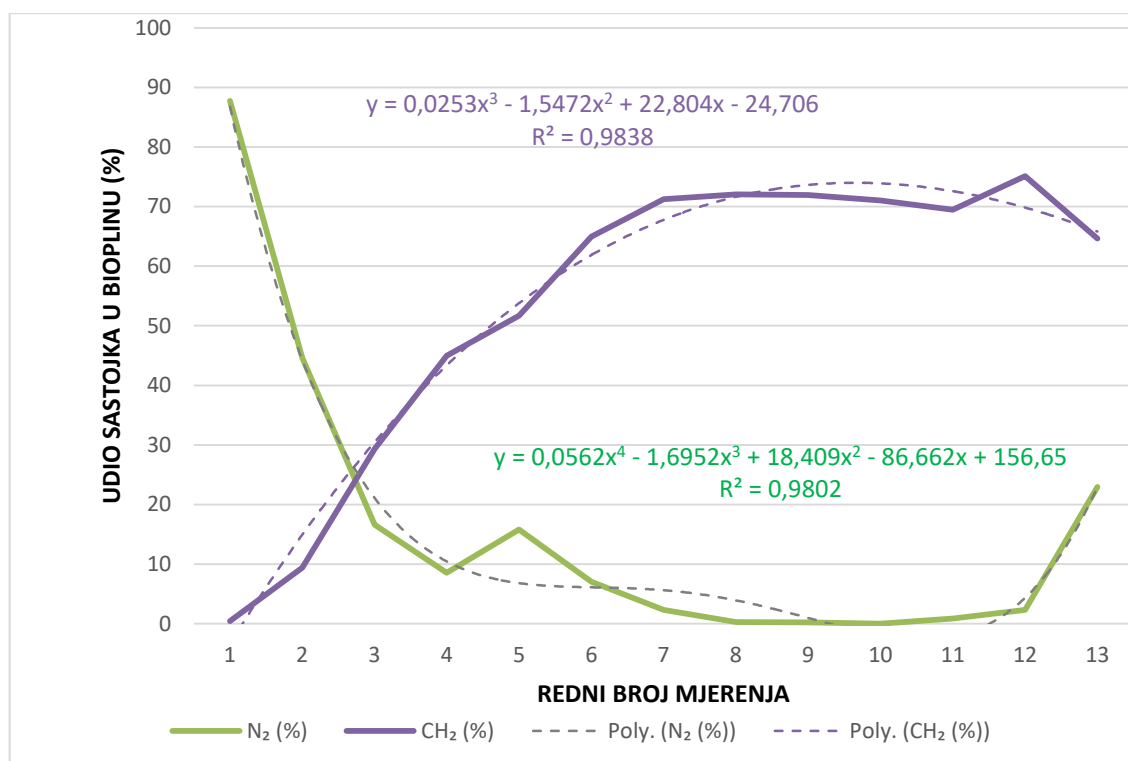
Slika 4.2.6. Dinamički modeli promjene volumena nastalog bioplina za tri faze proizvodnje pri termofilnim uvjetima

Prediktivni matematički modeli za izračunavanje volumena nastalog bioplina za sve tri faze proizvodnje pri termofilnom uvjetima izraženi su polinomnom regresijom šestog stupnja (matematički izrazi prikazani su na **Slici 4.2.6.**). Proizvodnja je podijeljena na tri dinamičke faze, prema proizvedenom volumenu nastalog bioplina. Prva faza predstavlja intenzivan rast volumena bioplina koja traje od početka do 15. dana procesa anaerobne fermentacije. U drugoj fazi, koja traje od 15. do 24. dana, se smanjuje volumen bioplina koji nastaje u procesu. Treća faza procesa je dio u kojoj nema značajne promjene volumena bioplina.

Tablica 4.2.4. Predloženi prediktivni polinomni matematički modeli promjene volumena bioplina za tri faze proizvodnje, iz čiste gnojovke u termofilnim laboratorijskim uvjetima

Prediktivni matematički model		R <sup>2</sup>
Faza 1	$y = 0.0141x^6 - 0.6531x^5 + 11.624x^4 - 98.924x^3 + 410.38x^2 - 756.63x + 683.03$	0,8984
Faza 2	$y = 0.0686x^6 - 8.1167x^5 + 397.14x^4 - 10287x^3 + 148729x^2 - 1E+06x + 4E+06$	0,9335
Faza 3	$y = -0.2454x^6 + 42.518x^5 - 3063.2x^4 + 117444x^3 - 3E+06x^2 + 3E+07x - 1E+08$	0,9272

Za izradu prediktivnih matematičkih modela za izračunavanje volumena nastalog bioplina za sve tri faze proizvodnje bioplina u termofilnim uvjetima koristi se polinomna regresija šestog stupnja jer se tek pri šestom stupnju polinomne regresije dobije zadovoljavajuća točnost modela ( $R^2 > 0,9$ ).



Slika 4.2.7. Dinamički modeli promjene postotnih udjela sastojaka bioplina za tri faze termofilne proizvodnje

Prediktivni matematički modeli za izračunavanje postotnih udjela sastojaka bioplina za sve tri faze proizvodnje izraženi su polinomnom regresijom trećeg stupnja za metan te polinomnom regresijom četvrtog stupnja za dušik (matematički izrazi prikazani su na **Slici 4.2.7.**). Modeli su izrađeni prema podacima iz **Tablice 4.2.2.**

Tablica 4.2.5 Predloženi prediktivni polinomni matematički modeli promjene postotnih udjela sastojaka u ukupnom volumenu bioplina za tri faze proizvodnje, iz čiste gnojovke u termofilnim laboratorijskim uvjetima

	Prediktivni matematički model	R <sup>2</sup>
N (%)	$y = 0,0253x^3 - 1,5472x^2 + 22,804x - 24,706$	0,9838
CH <sub>4</sub> (%)	$y = 0,0562x^4 - 1,6952x^3 + 18,409x^2 - 86,662x + 156,65$	0,9802

Za izradu prediktivnih matematičkih modela za izračunavanje postotnih udjela sastojaka bioplina za sve tri faze proizvodnje bioplina u termofilnim uvjetima koristi se polinomna regresija trećeg stupnja za dušik te četvrtog stupnja za metan jer se pri tim stupnjevima polinomne regresije dobije zadovoljavajuća točnost oba modela ( $R^2 > 0,9$ ).

U radu su analizirana svojstva bioplina proizvedenog iz čiste goveđe gnojovke u mezofilnim, odnosno termofilnim uvjetima. Izračunati su postotni udjeli sastojaka bioplina, te udio suhe i organske tvari u sirovini za oba temperaturna režima. Nakon toga su na temelju izračunatih vrijednosti pomoću metode polinomne regresije izrađeni modeli koji opisuju dinamiku promjene ukupnog volumena bioplina te promjenu postotnog udjela  $\text{CH}_4$  i  $\text{N}_2$  u ukupnom volumenu bioplina. Svojstva bioplina ovise o tipu supstrata, načinu proizvodnje, vrsti postrojenja, temperaturi, trajanju, volumenu digestora i ostalim čimbenicima.

**Tablice 4.1.1. i 4.1.2.** prikazuju izračunate postotne udjele sastojaka u volumenu bioplina proizvedenog iz čiste gnojovke u laboratoriju pri mezofilnim uvjetima. **Slikama 4.1.1. i 4.1.3.** grafički su opisane navedene tablice. Navedene slike prikazuju ovisnost udjela pojedinih sastojaka bioplina o vremenu, odnosno o broju mjerenja. U oba pokusa je u početku procesa anaerobne fermentacije postotni udio dušika u bioplinu visok: 81,08 %, odnosno 78,13 %. Nakon 4 do 5 dana dolazi do značajnijeg nastajanja metana. Dušik i metan su u obrnuto proporcionalnom odnosu. Smanjenjem udjela dušika, povećava se udio metana u bioplinskoj smjesi. Postotni udio ugljikovog dioksida nakon početnog blagog porasta padne između 20 % i 30 % te gotovo stagnira tijekom procesa. Sumirani izračunati postotni udjeli sastojaka bioplina proizvedenog u mezofilnim uvjetima prikazani su **Slikama 4.1.2 i 4.1.4.**

**Tablica 4.1.3.** prikazuje izračunate postotne udjele suhe i organske tvari čistoj u gnojovci korištenoj kao supstrat za anaerobnu fermentaciju pri mezofilnim uvjetima, za oba pokusa. **Slika 4.1.5.** grafički opisuje udjele suhe, odnosno organske tvari u sirovini. Mjerenja su izvedena u tri paralele. Budući da se za oba pokusa koristio uzorak svježje goveđe gnojovke, nema značajnih razlika u vrijednostima udjela suhe i organske tvari u sirovini. Vrijednosti udjela suhe tvari kreću se od 4,56 % do 4,67 %. Vrijednosti organske tvari u sirovini kreću se od 75,03% do 76,01 %. Vrijednosti metana, dušika i ugljikovog dioksida u bioplinu proizvedenom u laboratoriju iz čiste goveđe gnojovke, su u rasponima vrijednosti pojedinih sastojaka bioplina iz organskih sirovina koje navodi Špicnagel (2014.).

**Slika 4.1.6.** opisuje dinamičke modele promjene volumena nastalog bioplina za tri faze proizvodnje pri mezofilnim uvjetima. Proizvodnja je podijeljena na tri dinamičke faze, prema nastalom volumenu nastalog bioplina. Prva faza predstavlja intenzivan rast volumena bioplina koja traje od početka do 11. dana procesa anaerobne fermentacije. U drugoj fazi,

koja traje od 11. do 23. dana, se smanjuje volumen bioplina koji nastaje u procesu. Treća faza procesa je dio u kojem nema značajne promjene volumena bioplina. Sve tri faze procesa anaerobne fermentacije opisane su polinomnim regresijskim jednadžbama, preko kojih je izračunat koeficijent determinacije ( $R^2$ ). Model se smatra zadovoljavajućim ako je vrijednost  $R^2 > 0,9$ . Prediktivni modeli izraženi su polinomnom regresijom šestog stupnja.

Jednadžba polinomne regresije za prvu fazu procesa glasi:  $y = -0,1011x^6 + 3,4828x^5 - 45,334x^4 + 278,18x^3 - 803,89x^2 + 917,55x + 71,455$ , uz vrijednost  $R^2 = 0,9215$ . Za drugu fazu anaerobne fermentacije jednadžba polinomne regresije glasi:  $y = -0,003x^6 + 0,1043x^5 + 6,1418x^4 - 383,95x^3 + 7938,9x^2 - 73233x + 256403$ , uz vrijednost  $R^2 = 0,9764$ . Treća faza procesa opisana je jednadžbom:  $y = -0,0046x^6 + 0,8001x^5 - 58,362x^4 + 2264,7x^3 - 49310x^2 + 571217x - 3E+06$ , uz vrijednost  $R^2 = 0,2161$ . Navedene jednadžbe polinomne regresije uz odgovarajuće vrijednosti koeficijenata determinacije prikazane su u **Tablici 4.1.4**. Iz izračunatih vrijednosti koeficijenata determinacije vidljivo je da su prve dvije faze procesa opisane sa zadovoljavajućom točnošću. Vrijednost koeficijenta determinacije za treću fazu procesa u mezofilnim uvjetima je izrazito mala te on ne zadovoljava uvjet  $R^2 > 0,9$ .

Dinamičke modele promjene postotnih udjela sastojaka bioplina za tri faze mezofilne proizvodnje prikazuje **Slika 4.1.7**. Prediktivni modeli izraženi su polinomnom regresijom četvrtog stupnja. Prvi model opisuje promjenu postotnog udjela dušika u ukupnom bioplinu. Opisan je jednadžbom polinomne regresije:  $y = 0,0047x^4 - 0,2695x^3 + 5,4687x^2 - 45,195x + 125,39$ , uz  $R^2 = 0,9676$ . Drugi model opisuje promjenu postotnog udjela metana u ukupnom bioplinu koji je opisan jednadžbom:  $y = -0,0004x^4 + 0,0473x^3 - 1,6315x^2 + 21,3x - 29,108$ , uz  $R^2 = 0,959$ . Oba modela zadovoljavaju uvjet točnosti,  $R^2 > 0,9$ .

**Tablice 4.2.1. i 4.2.2.** prikazuju izračunate postotne udjele sastojaka u volumenu bioplina proizvedenog iz čiste gnojovke u laboratoriju pri termofilnim uvjetima. **Slike 4.2.1. i 4.2.3.** predstavljaju grafički prikaz navedenih tablica. One prikazuju ovisnost udjela pojedinih sastojaka bioplina o vremenu, odnosno o broju mjerenja. Kao i u slučaju proizvodnje bioplina u mezofilnim uvjetima, postotni udjeli metana i dušika su obrnuto proporcionalni. Postotni udio ugljikovog dioksida nakon početnog blagog porasta padne između 20 % i 30 % te gotovo stagnira tijekom procesa, kao i pri mezofilnim uvjetima. Sumirani izračunati postotni udjeli

sastojaka u ukupnom volumenu bioplina proizvedenog pri termofilnim uvjetima prikazani su **Slikama 4.2.2. i 4.2.4.**

Vrijednosti izračunatih postotnih udjela suhe i organske tvari u čistoj gnojovci kao sirovini za proizvodnju bioplina pri termofilnim uvjetima prikazuje **Tablica 4.2.3.. Slika 4.2.5** grafički opisuje udjele suhe, odnosno organske tvari u sirovini. Mjerenja su izvedena u tri paralele. Budući da se oba temperaturna režima koristio isti uzorak, nema značajnih razlika u vrijednostima udjela suhe i organske tvari u sirovini.

**Slika 4.2.6.** prikazuje dinamičke modele promjene volumena nastalog bioplina za tri faze proizvodnje pri termofilnim uvjetima. Prediktivni matematički modeli za izračunavanje volumena nastalog bioplina izraženi su polinomnom regresijom šestog stupnja. Jednadžba polinomne regresije za prvu fazu procesa glasi:  $y = 0.0141x^6 - 0.6531x^5 + 11.624x^4 - 98.924x^3 + 410.38x^2 - 756.63x + 683.03$ , uz vrijednost  $R^2 = 0,8984$ . Za drugu fazu anaerobne fermentacije jednadžba polinomne regresije glasi  $y = 0.0686x^6 - 8.1167x^5 + 397.14x^4 - 10287x^3 + 148729x^2 - 1E+06x + 4E+06$ , uz vrijednost  $R^2 = 0,9335$ . Treća faza procesa opisana je jednadžbom:  $y = -0.2454x^6 + 42.518x^5 - 3063.2x^4 + 117444x^3 - 3E+06x^2 + 3E+07x - 1E+08$ , uz vrijednost  $R^2 = 0,9272$ . Navedene jednadžbe polinomne regresije uz odgovarajuće vrijednosti koeficijenata determinacije prikazane su u **Tablici 4.2.4..** Iako je vrijednost koeficijenta determinacije za prvi model nešto niža od postavljenog uvjeta ( $R^2 > 0,9$ ), ona se smatra prihvatljivom. Drugi model također opisuje fazu sa zadovoljavajućom točnošću. Za razliku od anaerobne fermentacije pri mezofilnim uvjetima, koeficijent determinacije za treću fazu anaerobne fermentacije, koju možemo nazvati i fazom stagnacije volumena bioplina, je iznad vrijednosti koja je postavljena za zadovoljavajuću točnost modela.

Dinamičke modele promjene postotnih udjela sastojaka bioplina za tri faze termofilne proizvodnje prikazuje **Slika 4.2.7.** Prediktivni modeli izraženi su polinomnom regresijom trećeg, odnosno četvrtog stupnja. Prvi model opisuje promjenu postotnog udjela dušika u ukupnom bioplinu. Opisan je jednadžbom polinomne regresije trećeg stupnja:  $y = 0,0253x^3 - 1,5472x^2 + 22,804x - 24,706$ , uz  $R^2 = 0,9838$ . Drugim model opisana je promjena postotnog udjela metana u ukupnom bioplinu, koja je opisana jednadžbom četvrtog stupnja:  $y = 0,0562x^4 - 1,6952x^3 + 18,409x^2 - 86,662x + 156,65$ , uz  $R^2 = 0,9802$ . Oba modela zadovoljavaju

uvjet točnosti,  $R^2 > 0,9$ . Navedeni modeli, uz odgovarajuće koeficijente determinacije, prikazani su u **Tablici 4.2.5.**



## **5. ZAKLJUČCI**

- Postotni udjeli dušika i metana u bioplinu su u obrnuto proporcionalnom odnosu. Padom udjela dušika raste udio metana u bioplinu. Isto vrijedi za proizvodnju bioplina u mezofilnim i termofilnim uvjetima.
- Uzorak koji je korišten za proizvodnju bioplina pri termofilnim uvjetima imao je veći udio organske tvari za oko pet posto, što je rezultiralo većim volumenom nastalog bioplina.
- Promjene volumena nastalog bioplina za tri faze proizvodnje pri mezofilnim uvjetima opisane su s tri odgovarajuća modela. Prvi model opisuje prvu fazu s točnošću od 92,15 %. Drugi model drugu fazu opisuje s točnošću od 97,64 %. Treći model treću fazu opisuje s točnošću od 21,61 %.
- Model koji opisuje promjenu postotnog udjela dušika u ukupnom bioplinu u mezofilnim uvjetima ima izračunatu točnost od 96,76 %.
- Model koji opisuje promjenu postotnog udjela metana u ukupnom bioplinu u mezofilnim uvjetima ima izračunatu točnost od 95,9 %.
- Promjene volumena nastalog bioplina za tri faze proizvodnje pri termofilnim uvjetima, također su opisane su pomoću tri odgovarajuća modela. Prvi model opisuje prvu fazu s točnošću od 89,84 %. Drugi model drugu fazu opisuje s točnošću od 93,35%. Treći model treću fazu opisuje s točnošću od 92,72 %.
- Model koji opisuje promjenu postotnog udjela dušika u ukupnom bioplinu u termofilnim uvjetima ima izračunatu točnost od 98,38 %.
- Model koji opisuje promjenu postotnog udjela metana u ukupnom bioplinu u termofilnim uvjetima ima izračunatu točnost od 98,02 %.
- Kada nije moguće jednim matematičkim izrazom precizno opisati promjenu mjerene veličine tijekom vremena, to je moguće izvesti podjelom promjene na faze ili segmente te ju opisati s više izraza.

## **6. LITERATURA**

Al Seadi, T., Rutz, D., Prassel, H., Kottner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R.: Biogas Handbook. University of Southern Denmark Esbjerg, Denmark, 2008.

Bioheat, Biopower and Biogas - Developments and Implications for Agriculture, OECD, 2010.

Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport.

Gübitz G., Bauer A., Bochmann G., Gronauer A., Weiss S. : Biogas Science and Technology (Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology), Springer International Publishing, Switzerland, 2015.

Kralik D., Jovičić D. : Proizvodnja bioplina u mezofilnim uvjetima (rad u pripremi), Poljoprivredni fakultet Osijek, Osijek, 2016.

Krička T., Voća N., Jurišić V. : Pojmovnik bioplina: priručnik, Biga d.o.o., Zagreb, 2009.

Mudhoo A. : Biogas production – Pretreatment methods in anaerobic digestion, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, 2012.

Špicnagel, A. M. : Potencijal bioplinskih postrojenja u hrvatskom poljoprivrednom sektoru, Sisak, 2014.

Višković A. - Svijetlo ili mrak – o energetici bez emocija, Lider press, Zagreb, 2008.

Thompson, W.H. (ed.): Test Methods for the Examination of Composting and Compost, The United States Composting Council Research and Education Foundation, The United States Department of Agriculture, 2001.

Panjičko, M.: Razvoj procesa proizvodnje bioplina anaerobnom digestijom pivske komine kao monosupstrata, FKIT, Zagreb, 2015.

Kovačić Đ., Kralik D., Jovičić D., Rupčić S., Popović B., Tišma M.: Thermal Pretreatment of Harvest Residues and Their Use in Anaerobic Co-digestion with Dairy Cow Manure, Springer Science+Business Media, LLC 2017.

M. Benšić, N. Šuvak, Primijenjena statistika, Sveučilište J.J. Strossmayera, Odjel za matematiku, Osijek, 2013.

Kovačić Đ.: Razvoj procesa predobrade lignoceluloznih materijala topline i električnim poljem u svrhu primjene u proizvodnji bioplina anaerobnom kodigestijom s goveđom gnojovkom, PFOS, Osijek, 2017.